BEILSTEINS HANDBUCH
DER ORGANISCHEN CHEMIE

VIERTE AUFLAGE

DIE LITERATUR BIS 1. JANUAR 1910 UMFASSEND

HERAUSGEGEBEN VON DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

BEGONNEN VON

BERNHARD PRAGER UND **PAUL JACOBSON**

FORTGEFÜHRT VON

FRIEDRICH RICHTER

DREIUNDZWANZIGSTER BAND

HETEROCYCLISCHE REIHE

VERBINDUNGEN MIT 2 CYCLISCH GEBUNDENEN STICKSTOFFATOMEN
STAMMKERNE
OXY-VERBINDUNGEN

Published and distributed in the Public Interest by Authority of the Alien Property Custodian under License No. A-149

Photo-Lithoprint Reproduction

EDWARDS BROTHERS, INC.

PUBLISHERS

ANN ARBOR, MICHIGAN

1944

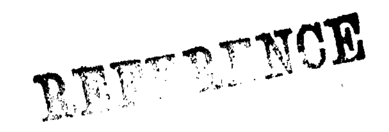
BERLIN

VERLAG VON JULIUS SPRINGER

1936

Mitarbeiter:

Günther Ammerlahn
Margarete Baumann
Gertrud Berend
Georg Cohn
Gustav Haas
Fritz Höhn
Hermann Homann
Konrad Ilberg
Edith Josephy
Benno Kühn
Gerhard Langer
Kornelija Loria
Elisabeth Materne
Hermann Mayer
Rudolf Ostertag
Karl Ott
Fritz Radt
Otto Sachtleben
Dora Stern
Eugen Weegmann



Inhalt.

Dritte Abteilung.

Heterocyclische Verbindungen.

(Fortsetzung.)

10. Verbindungen mit 2 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 2 N).

I. Stammkerne.

II. Oxy-Verbindungen.

A. Monooxy-Verbindungen.

Verzeichnis der Abkürzungen für die wichtigsten Literatur-Quellen.

(Die hier aufgeführten Journale sind vollständig nach dem Original bearbeitet.)

Abkürzung	Titel	Bearbeitet bis
A.	Liebigs Annalen der Chemie	371, 124
A. ch.	Annales de Chimie et de Physique	[8] 18, 574
Am.	American Chemical Journal	42, 541
Am. Soc.	Journal of the American Chemical Society	31, 1374
Ann. Phys.	Annalen der Physik und Chemie (Poggendorff-Wiedemann-Drude-Wien und Planck)	[4] 30, 1024
Ar.	Archiv für Pharmazie	247, 657
Ar. Pth.	Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie	62, 92
B.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft	42, 4918
Bio. Z.	Biochemische Zeitschrift	23, 328
Bl.	Bulletin de la Société Chimique de France	[4] 5, 1158
B. Ph. P.	Beiträge zur Chemischen Physiologie und Pathologie	11, 514
C.	Chemisches Zentralblatt	1909 II, 2216
Chem. N.	Chemical News	100, 328
Ch. I.	Chemische Industrie	32, 840
Ch. Z.	Chemiker-Zeitung	33, 1364
C. r.	Comptes rendus de l'Académie des Sciences	149, 1422
D. R. P.	Patentschrift des Deutschen Reiches	Soweit im Chemisch. Zentralbl. bis 1. I. 1910 referiert
El. Ch. Z.	Elektrochemische Zeitschrift	16, 280
Fr.	Zeitschrift für Analytische Chemie (Fresenius)	48, 762
G.	Gazzetta Chimica Italiana	39 II, 556
H.	Zeitschrift für Physiologische Chemie (Hoppe-Seyler)	63, 484
J.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie	
J. pr.	Journal für Praktische Chemie	[2] 81, 96
L. V. St.	Landwirtschaftliche Versuchsstationen	71, 482
M.	Monatshefte für Chemie	30, 758
Öf. Fi.	Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar	
Öf. Sv.	Öfversigt af Kongl. (Svenska) Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar	
P. C. H.	Pharmazeutische Zentralhalle	50, 1100
Ph. Ch.	Zeitschrift für Physikalische Chemie	69, 685
R.	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	28, 456
R. A. L.	Atti della Reale Accademia dei Lincei (Rendiconti)	[5] 18 II, 667
Soc.	Journal of the Chemical Society of London	95, 2219
Z.	Zeitschrift für Chemie	
Z. a. Ch.	Zeitschrift für Anorganische Chemie	65, 232
Z. Ang.	Zeitschrift für Angewandte Chemie	22, 2592
Z. B.	Zeitschrift für Biologie	53, 318
Z. El. Ch.	Zeitschrift für Elektrochemie	15, 988
Z. Kr.	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie	47, 208
Ж.	Journal der Russischen Physikalisch-chemischen Gesellschaft	Soweit im Chemisch. Zentralbl. bis 1. I. 1910 referiert

Verzeichnis der Abkürzungen für weitere Literatur-Quellen.

(Die hier aufgeführten Journale sind nicht vollständig nach dem Original bearbeitet.)

Abkürzung	Titel
Abh. Dtsch. Bunsen-Ges.	Abhandlungen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft
Act. chem. Fenn.	Acta Chemica Fennica
Akad. Amsterdam Versl.	Koninkl. Akad. van Wetenschappen te Amsterdam; Verslag van de gewone vergaderingen der wis- en natuurkundige afdeeling
Am. J. Pharm.	American Journal of Pharmacy
Am. J. Physiol.	American Journal of Physiology
Am. J. Sci.	American Journal of Science
An. Españ.	Anales de la Sociedad Española de Física y Química
Ann. Acad. Sci. Fenn.	Annales Academiae Scientiarum Fennicae
Ann. Chim. applic.	Annali di Chimica applicata
Ann. Physique	Annales de Physique
Ann. scient. Jassy	Annales Scientifiques de l'Université de Jassy
Anz. Krakau. Akad.	Anzeiger der Akademie der Wissenschaften, Krakau
Apoth. Ztg.	Apotheker-Zeitung
Arb. Gesundh.-Amt	Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheits-Amte; seit 1919: Arbeiten aus dem Reichsgesundheitsamte
Arch. Anat. Physiol. (anatom. Abtlg.)	Archiv für Anatomie und Physiologie. Anatomische Abteilung
Arch. Farm. sperim.	Archivio di Farmacologia Sperimentale e Scienze Affini
Arch. Hyg.	Archiv für Hygiene
Arch. Sci. phys. nat. Genève	Archives des Sciences Physiques et Naturelles, Genève
Ark. Kem. Min.	Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi
Atti Accad. Torino	Atti della Reale Accademia delle scienze di Torino
Ber. Dtsch. pharm. Ges.	Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft (seit 1924 mit Archiv der Pharmazie vereinigt)
Ber. Heidelberg Akad.	Sitzungsberichte der Heidelberger Akademie der Wissenschaften (Math.-nat. Kl.)
Berl. Klin. Wchschr.	Berliner Klinische Wochenschrift
Biochem. J.	Biochemical Journal
Bl. Acad. Belg.	Bulletin de l'Académie Royale de Belgique. Classe des Sciences
Bl. Assoc. Chimistes de Sucr. et Dist.	Bulletin de l'Association des Chimistes de Sucrerie et de Distillerie de la France
Bl. Soc. chim. Belg.	Bulletin de la Société Chimique de Belgique
Bl. Soc. Natural. Moscou	Bulletin de la Société Imp. des naturalistes de Moscou
Boll. chim. farm.	Bolletino chimico-farmaceutico
Brennstoffchemie	Brennstoff-Chemie
Bulet.	Buletinul Societatii de Sciinte din Bucuresci
Bull. Bur. Mines	Bulletin (Dep. of the Interior Bureau of Mines)
Carnegie Inst. Publ.	Carnegie Institution of Washington, Publications
C. Bakt. Parasitenk.	Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten. Abt. I und II
C. Bioch. Bioph.	Zentralblatt für Biochemie und Biophysik
Chemische Apparatur	Chemische Apparatur
Ch. Rev. Fett- u. Harz-Ind.	Chemische Revue über die Fett- und Harzindustrie
Chem. met. Eng.	Chemical and Metallurgical Engineering
Chem. Umschau a. d. Geb. d. Fette usw.	Chemische Umschau auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse und Harze
Chem. Weekbl.	Chemisch Weekblad
Colleg.	Collegium
C. r. Trav. Lab. Carlsberg	Comptes rendus des Travaux du Laboratoire de Carlsberg

Abkürzung	Titel
D.	DINGLERS Polytechnisches Journal
Danske Vidensk. Selskab	Kongelige Danske Videnskabernes Selskab, Mathematisk-fysiske Meddelelser
Dtsch. med. Wchschr.	Deutsche medizinische Wochenschrift
Färber-Ztg.	Zeitschrift für Färberei, Zeugdruck und den gesamten Farbenverbrauch (seit 1920: Textilberichte)
Farbenztg.	Farben-Zeitung
Finska Kemistsamfundets Medd.	Finska Kemistsamfundets Meddelanden
Fortschr. Ch., Phys., phys. Ch.	Fortschritte der Chemie, Physik und Physikalischen Chemie
Frdl.	FRIEDLAENDERS Fortschritte der Teerfarbenfabrikation. Berlin. Von 1888, an
Ges. Abh. z. Kenntnis der Kohle	Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle
Gildem.-Hoffm. [1]	E. GILDEMEISTER, FR. HOFFMANN, Die ätherischen Öle. 3. Aufl. von E. GILDEMEISTER. 3 Bände. Miltitz bei Leipzig (1928—1931)
Giorn. Farm. Chim.	Giornale di Farmacia, di Chimica e di Scienze Affini
Gm.	L. GMELINS Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl. 5 Bände und 1 Supplementband. Heidelberg (1848—1868)
Groth, Ch. Kr.	P. GROTH, Chemische Krystallographie. 5 Teile. Leipzig (1906 bis 1919)
Helv.	Helvetica Chimica Acta
J. biol. Chem.	Journal of Biological Chemistry
J. Chim. phys.	Journal de Chimie physique
J. Franklin Inst.	Journal of the Franklin Institute
J. Gasbel.	Journal für Gasbeleuchtung und verwandte Beleuchtungsarten sowie für Wasserversorgung (seit 1922: Das Gas- und Wasserfach)
J. ind. eng. Chem.	Journal of Industrial and Engineering Chemistry
J. Inst. Brewing	Journal of the Institute of Brewing
J. Landw.	Journal für Landwirtschaft
J. Pharmacol. exp. Ther.	Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics
J. Pharm. Chim.	Journal de Pharmacie et de Chimie
J. phys. Chem.	Journal of Physical Chemistry
J. Physiology	Journal of Physiology
J. Soc. chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry (Chemistry and Industry)
J. Th.	Jahresbericht über die Fortschritte der Tierchemie
J. Washington Acad.	Journal of the Washington Academy of Sciences
Kali	Kali
Koll. Beih.	Kolloidchemische Beihefte
Koll. Z.	Kolloid-Zeitschrift
Mem. and Pr. Manchester Lit. and Phil. Soc.	Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society
Midl. Drug. Pharm. Rev.	Midland Druggist and pharmaceutical Review
Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg.	Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene
Monit. scient.	Moniteur Scientifique
Münch. med. Wchschr.	Münchener medizinische Wochenschrift
Nachr. landw. Akad. Petrovsko-Rasumovskoje	Nachrichten der landwirtschaftlichen Akademie zu Petrovsko-Rasumovskoje
Naturwiss.	Naturwissenschaften
Öst.-ung. Z. Zucker-Ind.	Österreichisch-ungarische Zeitschrift für Zuckerindustrie und Landwirtschaft

[1]) Zitate ohne Angabe der Auflage beziehen sich auf die 2. Aufl.

Abkürzung	Titel
Petroleum	Petroleum
Pflügers Arch. Physiol.	Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen und der Tiere (PFLÜGER)
Pharm. J.	Pharmaceutical Journal (London)
Pharm. Post	Pharmazeutische Post
Philippine J. Sci.	Philippine Journal of Science
Phil. Mag.	Philosophical Magazine and Journal of Science
Phil. Trans.	Philosophical Transactions of the Royal Society of London
Photographic J.	The Photographic Journal (London)
Phys. Rev.	Physical Review
Phys. Z.	Physikalische Zeitschrift
Pr. Cambridge Soc.	Proceedings of the Cambridge Philosophical Society
Pr. chem. Soc.	Proceedings of the Chemical Society (London)
Pr. Imp. Acad. Tokyo	Proceedings of the Imperial Academy, Tokyo
Pr. Roy. Irish Acad.	Proceedings of the Royal Irish Academy
Pr. Roy. Soc.	Proceedings of the Royal Society (London)
Pr. Roy. Soc. Edinburgh	Proceedings of the Royal Society of Edinburgh
Schimmel & Co. Ber.	Berichte von SCHIMMEL & Co.
Schultz, Tab. [1])	G. SCHULTZ, Farbstofftabellen. 5. Aufl. (Berlin 1914 [Neudruck 1920]); 7. Aufl. (Leipzig 1931—1932)
Schweiz. Wchschr. Chem. Pharm.	Schweizerische Wochenschrift für Chemie und Pharmacie (seit 1914: Schweizerische Apotheker-Zeitung)
Skand. Arch. Physiol.	Skandinavisches Archiv für Physiologie
Svensk Kemisk Tidskr.	Svensk Kemisk Tidskrift
Therapeut. Monatsh.	Therapeutische Halbmonatshefte
Trans. New Zealand Inst.	Transactions and Proceedings of the New-Zealand Institute
Z. Dtsch. Öl- u. Fettind.	Zeitschrift der Deutschen Öl- und Fettindustrie
Z. exp. Path. Ther.	Zeitschrift für experimentelle Pathologie und Therapie (seit 1921 Zeitschrift für die gesamte Experimentelle Medizin)
Z. ges. Naturw.	Zeitschrift für die gesamten Naturwissenschaften
Z. ges. Schieß-Sprengstoffwesen	Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen
Z. Nahr.-Genußm.	Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel sowie der Gebrauchsgegenstände
Z. öffentl. Ch.	Zeitschrift für öffentliche Chemie
Z. wiss. Mikr.	Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie und für mikroskopische Technik
Z. wiss. Phot.	Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie
Z. Zuckerind. Böhmen	Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen (jetzt: Zeitschrift für Zuckerindustrie der čechoslowakischen Republik)

[1]) Zitate ohne Angabe der Auflage beziehen sich auf die 5. Aufl.

Weitere Abkürzungen.

absol.	= absolut	lin.	= linear
ac.	= alicyclisch	m-	= meta-
äther.	= ätherisch	Min.	= Minute
AGFA	= Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation	Mol	= Gramm-Molekül (Molekulargewicht in Gramm)
akt.	= aktiv	Mol.-Gew.	= Molekulargewicht
alkal.	= alkalisch	Mol.-Refr.	= Molekularrefraktion
alkoh.	= alkoholisch	ms-	= meso-
ang.	= angular	n (in Verbindung mit Zahlen)	= Brechungsindex
Anm.	= Anmerkung	n- (in Verbindung mit Namen)	= normal
ar.	= aromatisch	o-	= ortho-
asymm.	= asymmetrisch	opt.-akt.	= optisch aktiv
At.-Gew.	= Atomgewicht	p-	= para-
Atm.	= Atmosphäre	prim.	= primär
Aufl.	= Auflage	Priv.-Mitt.	= Privatmitteilung
B.	= Bildung	Prod.	= Produkt
BASF	= Badische Anilin- und Sodafabrik	%	= Prozent
Bd.	= Band	%ig	= prozentig
ber.	= berechnet	racem.	= racemisch
bezw.	= beziehungsweise	RV	= Reduktionsvermögen
ca.	= circa	s.	= siehe
D	= Dichte	S.	= Seite
D_4^{16}	= Dichte bei 16°, bezogen auf Wasser von 4°	s. a.	= siehe auch
Darst.	= Darstellung	sek.	= sekundär
Dielektr.-Konst.	= Dielektrizitäts-Konstante	s. o.	= siehe oben
E	= Erstarrungspunkt	spezif.	= spezifisch
Einw.	= Einwirkung	Spl.	= Supplement
Ergw.	= Ergänzungswerk (des BEILSTEIN-Handbuches)	Stde., Stdn.	= Stunde, Stunden
F	= Schmelzpunkt	stdg.	= stündig
gem.	= geminal	s. u.	= siehe unten
Hptw.	= Hauptwerk (des BEILSTEIN-Handbuches)	symm.	= symmetrisch
inakt.	= inaktiv	Syst. No.	= System-Nummer [1]
K bezw. k	= elektrolytische Dissoziationskonstante	Temp.	= Temperatur
konz.	= konzentriert	tert.	= tertiär
korr.	= korrigiert	Tl., Tle., Tln.	= Teil, Teile, Teilen
Kp	= Siedepunkt	V.	= Vorkommen
Kp_{750}	= Siedepunkt unter 750 mm Druck	verd.	= verdünnt
		vgl. a.	= vergleiche auch
		vic.	= vicinal
		Vol.	= Volumen
		wäßr.	= wäßrig
		Zers.	= Zersetzung

[1]) Vgl. dazu dieses Handbuch, Bd. I, S. XXIV.

Übertragung der griechischen Buchstaben in Zahlen.

α	β	γ	δ	ε	ζ	η	ϑ	ι	κ	λ	μ	ν	ξ	ο	π	ϱ	σ	τ	υ	φ	χ	ψ	ω
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24

Zusammenstellung der Zeichen für Maßeinheiten.

m, cm, mm	=	Meter, Zentimeter, Millimeter
m^2, cm^2, mm^2	=	Quadratmeter, Quadratzentimeter, Quadratmillimeter
m^3, cm^3, mm^3	=	Kubikmeter, Kubikzentimeter, Kubikmillimeter
t, kg, g, mg	=	Tonne, Kilogramm, Gramm, Milligramm
Mol	=	Gramm-Molekül (Mol.-Gew. in Gramm)
l	=	Liter
h	=	Stunde
min	=	Minute
sec	=	Sekunde
grad	=	Grad
°	=	Celsiusgrad
° absol.	=	Grad der absoluten Skala
cal	=	Grammcalorie (kleine Calorie)
kcal	=	Kilogrammcalorie (große Calorie)
Atm.	=	760 mm Hg
dyn	=	gcm/sec^2
megadyn	=	10^6 dyn
bar	=	dyn/cm^2
megabar	=	10^6 bar
Å	=	10^{-7} mm
$m\mu$	=	10^{-6} mm
μ	=	10^{-3} mm
Amp.	=	Ampère
Milliamp.	=	Milliampère
Amp.-h	=	Ampère-Stunde
W	=	Watt
kW	=	Kilowatt
Wh	=	Wattstunde
kWh	=	Kilowattstunde
Coul.	=	Coulomb
Ω	=	Ohm
rez. Ohm	=	reziproke Ohm
V	=	Volt
Joule	=	Joule

DRITTE ABTEILUNG.

HETEROCYCLISCHE VERBINDUNGEN.

(FORTSETZUNG.)

10. Verbindungen mit 2 cyclisch gebundenen Stickstoffatomen (Heteroklasse 2 N).

I. Stammkerne.

A. Stammkerne $C_nH_{2n+2}N_2$.

1. N.N'-Methylen-hydrazin, Hydrazimethylen $CH_4N_2 = H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}$[1]).

Methylen-bis-[methylen-phenylhydrazin] $C_{15}H_{16}N_4 =$
$H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N \cdot C_6H_5 \qquad C_6H_5 \cdot N}{N \text{———} CH_2 \text{———} N}>CH_2$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XV, S. 126.

2. Stammkerne $C_2H_6N_2$.

1. ***Dimethylendiamin*** $C_2H_6N_2 = HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>NH$.

Dimethylendiamin-N.N'-dicarbonsäure-diäthylester (?), Anhydroformaldehydurethan $C_8H_{14}O_4N_2(?) = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5(?)$[2]). Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Äther bestimmt (CONRAD, HOCK, *B.* **36**, 2208). — *B.* Durch Kochen einer Lösung von 89 Tln. Urethan in der gleichen Gewichtsmenge 40%/₀iger Formaldehyd-

[1]) Entsprechend den nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von FORSTER, ZIMMERLI (*Soc.* **97**, 2161), STAUDINGER, KUPFER (*B.* **44**, 2197) und ST., HAMMET (*Helv.* **4**, 217) sind die als Hydraziverbindungen $\left(\genfrac{}{}{0pt}{}{x}{y}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}\right)$ formulierten Verbindungen als Hydrazone $\left(\genfrac{}{}{0pt}{}{x}{y}>C:N \cdot NH_2\right)$ aufzufassen.

[2]) Das Molekulargewicht wurde von GIUA, RACCIU (*C.* **1930** I, 40) bei der kryoskopischen Bestimmung in Benzol der Formel $C_{12}H_{21}O_6N_3$ entsprechend gefunden; vielleicht ist die Verbindung also Hexahydro-1.3.5-triazin-tricarbonsäure-(1.3.5)-triäthylester.

Lösung mit 20—25 Tln. konz. Salzsäure und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Eisessig + Acetanhydrid auf 120—130° (CONRAD, HOCK, *B.* **36**, 2207; vgl. BISCHOFF, REINFELD, *B.* **36**, 40). — Prismen (aus Xylol), Krystalle (aus Alkohol). Schmeckt intensiv bitter (C., H.). F: 102° (C., H.), 100° (B., R.). Kp_{20}: 186—190° (B., R.). Unlöslich in Benzin (B., R.), schwer löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol und Äther, sehr leicht in Benzol (C., H.).

N.N′-Dibenzolsulfonyl-dimethylendiamin (?) $C_{14}H_{14}O_4N_2S_2$ = $C_6H_5\cdot SO_2\cdot N<\begin{smallmatrix}CH_2\\CH_2\end{smallmatrix}>N\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ (?). *B.* Neben 1.3.5-Tribenzolsulfonyl-hexahydro-1.3.5-triazin (Syst. No. 3796) beim 2—3maligen Eindampfen einer alkoh. Lösung von Benzolsulfamid mit überschüssiger 40%iger Formaldehyd-Lösung in Gegenwart von wenig Salzsäure auf dem Wasserbad (MAGNUS-LEVY, *B.* **26**, 2149). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 132°. Leicht löslich in Alkohol.

2. ***N.N′-Äthyliden-hydrazin, 3-Methyl-hydrazimethylen*** $C_2H_6N_2$ = $CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}NH\\|\\NH\end{smallmatrix}$.

N.N′-Diphenyl-N.N′-äthyliden-hydrazin, N.N′-Äthyliden-hydrazobenzol, 1.2-Diphenyl-3-methyl-hydrazimethylen $C_{14}H_{14}N_2$ = $CH_3\cdot HC<\begin{smallmatrix}N\cdot C_6H_5\\|\\N\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Aus Hydrazobenzol und Acetaldehyd unter Wärmeentwicklung (RASSOW, *J. pr.* [2] **64**, 132; R., LUMMERZHEIM, *J. pr.* [2] **64**, 153). — Farblose, mikrokrystallinische Masse. F: 150—151°. Sehr leicht löslich in kaltem Äther und Benzol, leicht in heißem Alkohol. — Oxydiert sich in Lösungen und in feuchtem Zustand sehr rasch. Wird durch Säuren sehr leicht zersetzt. Geht beim Kochen mit Alkohol und Acetaldehyd in 1.2-Diphenyl-3-[β-äthoxy-propyl]-hydrazimethylen (Syst. No. 3504) über.

3. Stammkerne $C_3H_8N_2$.

1. ***N.N′-Trimethylen-hydrazin, Pyrazolidin*** $C_3H_8N_2$ = $\begin{smallmatrix}H_2C\text{——}CH_2\\H_2\overset{|}{C}\cdot NH\cdot \overset{|}{N}H\end{smallmatrix}$.

1-Phenyl-pyrazolidin $C_9H_{12}N_2$ = $\begin{smallmatrix}H_2C\text{——}CH_2\\H_2\overset{|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{|}{N}H\end{smallmatrix}$. *B.* Beim Erwärmen von Natrium-phenylhydrazin mit Trimethylenbromid in trocknem Benzol auf dem Wasserbad (MICHAELIS, LAMPE, *B.* **24**, 3738; *A.* **274**, 317). — Erstarrt nicht bei —15°; Kp_{20}: 160°; Kp_{50}: 166°; Kp_{100}: 184—185°; Kp_{165}: 210°; siedet unter Atmosphärendruck nicht ganz unzersetzt bei 260°; D^{15}: 1,20 (M., L., *A.* **274**, 319). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Ligroin und Benzol (M., L., *A.* **274**, 319). — Reduziert FEHLINGsche Lösung in der Wärme (M., L., *B.* **24**, 3739). Wird beim Aufbewahren an der Luft langsam, beim Behandeln mit gelbem Quecksilberoxyd in Äther oder Petroläther rasch in 1-Phenyl-Δ^2-pyrazolin übergeführt (M., L., *B.* **24**, 3739; *A.* **274**, 320). Liefert bei der Einw. von Brom in Chloroform-Lösung x-Brom-[1-phenyl-3-brom-Δ^2-pyrazolin] (M., L., *A.* **274**, 321). Liefert beim Erhitzen mit Benzaldehyd in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre auf 150° 1-Phenyl-4-benzal-pyrazolidin (?) (S. 167) (M., L., *A.* **274**, 326). — Die Lösung in konz. Salzsäure ist purpurrot; beim Verdünnen entsteht ein grüner Niederschlag (M., L., *A.* **274**, 320). — $C_9H_{12}N_2 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 167—168° (Zers.) (M., L., *A.* **274**, 322). — $C_9H_{12}N_2 + HBr$. Krystallpulver. F: 147°; sehr leicht löslich in Wasser (M., L., *A.* **274**, 323). — $C_9H_{12}N_2 + HI$. F: 131—132° (M., L., *A.* **274**, 323). — Pikrat $C_9H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$ (über H_2SO_4). Gelbe Nadeln (M., L., *B.* **24**, 3739). F: 102° (Zers.) (M., L., *A.* **274**, 323).

2-Methyl-1-phenyl-pyrazolidin $C_{10}H_{14}N_2$ = $\begin{smallmatrix}H_2C\text{——}CH_2\\H_2\overset{|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{|}{N}\cdot CH_3\end{smallmatrix}$. *B.* Beim Aufbewahren von 1-Phenyl-pyrazolidin mit überschüssigem Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge im Rohr erst in einer Kältemischung, dann bei Zimmertemperatur (MICHAELIS, LAMPE, *A.* **274**, 329). — Blaßgelbes Öl. Kp_{90}: 175—180°. — Reduziert FEHLINGsche Lösung nicht.

1-Phenyl-2-benzyl-pyrazolidin $C_{16}H_{18}N_2$ = $\begin{smallmatrix}H_2C\text{——}CH_2\\H_2\overset{|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{|}{N}\cdot CH_2\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Beim Aufbewahren von 1-Phenyl-pyrazolidin mit Benzylchlorid und alkoh. Kalilauge (M., L., *A.* **274**, 330). — Blaßgelbes Öl. Erstarrt nicht bei —15°. Kp_{40}: 225°. — Reduziert FEHLINGsche Lösung nicht.

1-Phenyl-2-acetyl-pyrazolidin $C_{11}H_{14}ON_2 = \begin{array}{l}H_2C\text{———————}CH_2\\ H_2C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CO\cdot CH_3\end{array}$. *B.* Man versetzt 1-Phenyl-pyrazolidin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und erwärmt kurze Zeit in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre (M., L., *A.* **274**, 324). — Dickes, fluorescierendes Öl. Erstarrt nicht bei —15°. Kp_{110}: 231—232°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser. — Reduziert Fehlingsche Lösung nicht.

1-Phenyl-2-benzoyl-pyrazolidin $C_{16}H_{16}ON_2 = \begin{array}{l}H_2C\text{———————}CH_2\\ H_2C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CO\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 1-Phenyl-pyrazolidin in alkoholisch-alkalischer Lösung (M., L., *A.* **274**, 325). — Blättchen (aus Äther + Ligroin). F: 79°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin. — Reduziert Fehlingsche Lösung nicht.

1-Phenyl-pyrazolidin-carbonsäure-(2)-anilid $C_{16}H_{17}ON_3 = \begin{array}{l}H_2C\text{———————}CH_2\\ H_2C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* Aus 1-Phenyl-pyrazolidin und Phenylisocyanat (M., L., *A.* **274**, 327). — Blättchen (aus Alkohol). F: 114°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol in der Kälte.

1-Phenyl-pyrazolidin-thiocarbonsäure-(2)-anilid $C_{16}H_{17}N_3S = \begin{array}{l}H_2C\text{———————}CH_2\\ H_2C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von 1-Phenyl-pyrazolidin mit Phenylsenföl (M., L., *A.* **274**, 328). — Nadeln (aus Alkohol). F: 164—165°. Leicht löslich in Benzol, schwer in kaltem Alkohol.

2. ***N.N'-Methylen-äthylendiamin, Imidazolidin*** $C_3H_8N_2 = \begin{array}{l}H_2C\cdot NH\\ H_2C\cdot NH\end{array}\!\!>CH_2$.

1.3-Diphenyl-imidazolidin $C_{15}H_{16}N_2 = \begin{array}{l}H_2C\cdot N(C_6H_5)\\ H_2C\cdot N(C_6H_5)\end{array}\!\!>CH_2$. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-äthylendiamin und Formaldehyd in alkoh. Lösung (Bischoff, *B.* **31**, 3255). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 124°. Im Vakuum destillierbar. — Gibt beim Behandeln mit Chlorwasserstoff in äther. Lösung N.N'-Diphenyl-äthylendiamin.

1.3-Di-m-tolyl-imidazolidin $C_{17}H_{20}N_2 = \begin{array}{l}H_2C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\\ H_2C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\end{array}\!\!>CH_2$. *B.* Aus N.N'-Di-m-tolyl-äthylendiamin und Formaldehyd in Alkohol (Scholtz, Jaross, *B.* **34**, 1510). — Prismen (aus Alkohol). F: 100—101°. Leicht löslich in heißem Alkohol, in Benzol und Aceton.

1.3-Di-p-tolyl-imidazolidin $C_{17}H_{20}N_2 = \begin{array}{l}H_2C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\\ H_2C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\end{array}\!\!>CH_2$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von N.N'-Di-p-tolyl-äthylendiamin in alkoh. Lösung mit Formaldehyd-Lösung (Sch., J., *B.* **34**, 1509). — Tafeln (aus Alkohol). F: 176°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig.

1.3-Bis-[4-äthoxy-phenyl]-imidazolidin $C_{19}H_{24}O_2N_2 = \begin{array}{l}H_2C\cdot N(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)\\ H_2C\cdot N(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)\end{array}\!\!>CH_2$. *B.* Aus N.N'-Bis-[4-äthoxy-phenyl]-äthylendiamin in salzsaurer Lösung und überschüssiger Formaldehyd-Lösung (Bischoff, *B.* **31**, 3256). — Blättchen (aus Benzol). F: 214°. Leicht löslich in Chloroform und Eisessig (Gelbfärbung), schwer in Ligroin und Aceton, unlöslich in Alkohol, Äther und Wasser. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, die auf Wasserzusatz in Violett umschlägt.

4. Stammkerne $C_4H_{10}N_2$.

1. ***N.N'-Methylen-trimethylendiamin, Hexahydropyrimidin*** $C_4H_{10}N_2 = H_2C\!<\!\begin{array}{l}CH_2\cdot NH\\ CH_2\cdot NH\end{array}\!\!>CH_2$.

1.3-Diphenyl-hexahydropyrimidin $C_{16}H_{18}N_2 = H_2C\!<\!\begin{array}{l}CH_2\cdot N(C_6H_5)\\ CH_2\cdot N(C_6H_5)\end{array}\!\!>CH_2$. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-trimethylendiamin und 40%iger Formaldehyd-Lösung bei 40—50° (Scholtz, *B.* **32**, 2256). — Prismen (aus Alkohol). F: 87°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

2. ***Diäthylendiamin, Hexahydropyrazin, Piperazin*** $C_4H_{10}N_2$ = $HN<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{smallmatrix}>NH$. Zur Bezeichnung Piperazin vgl. MASON, *B.* **20**, 267. — *B.* Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf Äthylenchlorid (CLOËZ, *J.* **1853**, 468; **1858**, 344; *C. r.* **46**, 344; *J. pr.* [1] **74**, 84; A. W. HOFMANN, *J.* **1858**, 343; *C. r.* **46**, 256; *B.* **23**, 3297; NATANSON, *A.* **98**, 291) oder Äthylenbromid (CLOËZ, *J.* **1853**, 468; A. W. Ho., *J.* **1859**, 385; *C. r.* **49**, 782; *B.* **23**, 3297). Beim Erhitzen von salzsaurem Äthylendiamin (LADENBURG, ABEL, *B.* **21**, 758). Bei der Einw. von Äthylenbromid auf Äthylendiamin (SIEBER, *B.* **23**, 326). Piperazin entsteht ferner beim Erhitzen von Natrium-äthylenglykolat mit N.N'-Diacetyl-äthylendiamin, N.N'-Dibenzoyl-äthylendiamin, N.N'-Bis-aminoformyl-äthylendiamin oder anderen Säurederivaten des Äthylendiamins unter Luftabschluß auf 250—260° (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 67811; *Frdl.* **3**, 954) oder beim Erhitzen der Natriumverbindungen von N.N'-Diformyl-äthylendiamin, N.N'-Diacetyl-äthylendiamin, N.N'-Bis-aminoformyl-äthylendiamin oder anderen Säurederivaten des Äthylendiamins mit Glykol unter Luftabschluß auf 200° oder mit Äthylenchlorid oder -bromid in Xylol unter Rückfluß (Chem. Fabr. SCH., D. R. P. 73354; *Frdl.* **3**, 955). Beim Erhitzen der Hydrochloride von Diäthylentriamin oder Triäthylentetramin (A. W. Ho., *B.* **23**, 3724). Bei der Reduktion von Pyrazin mit Natrium in Alkohol (WOLFF, *B.* **26**, 724). Aus N.N'-Bis-[4-nitroso-phenyl]-piperazin beim Kochen mit verd. Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure oder Oxalsäure (Chem. Fabr. SCH., D. R. P. 83524; *Frdl.* **4**, 1203), beim Erhitzen mit Natriumdisulfit-Lösung auf 60° oder beim Einleiten von Schwefeldioxyd in das wäßr. Gemisch (BAYER & Co., D. R. P. 74628; *Frdl.* **3**, 957) sowie beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge (BISCHLER, *B.* **24**, 717). Aus nitrosierten oder nitrierten N.N'-Diphenyl-piperazinen bezw. N.N'-Ditolyl-piperazinen bei der Destillation mit Alkalilaugen oder beim Erhitzen mit Erdalkalilaugen im geschlossenen Gefäß auf höhere Temperatur (Chem. Fabr. SCH., D. R. P. 60547; *Frdl.* **3**, 948); entsteht ferner aus Sulfonsäuren von nitriertem N.N'-Diphenyl-piperazin (Chem. Fabr. SCH., D. R. P. 63618; *Frdl.* **3**, 949) sowie aus Polysulfonsäuren des N.N'-Diphenyl-piperazins (Chem. Fabr. SCH., D. R. P. 65347; *Frdl.* **3**, 949) durch Erhitzen mit Alkalilaugen. Beim Erhitzen von N.N'-Dibenzyl-piperazin mit $10^0/_0$iger Salzsäure im Rohr auf etwa 200° (Chem. Fabr. SCH., D. R. P. 98031; *C.* **1898** II, 743; *Frdl.* **5**, 805). Beim Erhitzen von N.N'-Di-α-naphthyl-piperazin sowie N.N'-Di-β-naphthyl-piperazin mit verd. Schwefelsäure (1:1) auf etwa 250° oder mit Calciumchlorid- oder Zinkchlorid-Lösungen (Chem. Fabr. SCH., D. R. P. 79121; *Frdl.* **4**, 1203). Entsteht in geringer Menge beim Sulfurieren von N.N'-Di-α-naphthyl-piperazin mit Schwefelsäuremonohydrat und 3tägigem Erhitzen der in Natronlauge gelösten Sulfonsäure mit Disulfit im Rohr auf 140—160° (BUCHERER, SEYDE, *J. pr.* [2] **75**, 264). Bei allmählichem Eintragen einer mit Natriumnitrit versetzten alkal. Lösung von N.N'-Bis-[3-oxy-phenyl]-piperazin in $10^0/_0$ige Salzsäure unter Kühlung (Chem. Fabr. SCH., D. R. P. 77351; *Frdl.* **4**, 1202). Man löst N.N'-Bis-[4-amino-phenyl]-piperazin (oder suspendiert nicht näher untersuchtes N.N'-Bis-[4-oxy-phenyl]-piperazin) in verd. Schwefelsäure und behandelt in der Kälte mit Natriumdichromat (Chem. Fabr. SCH., D. R. P. 71576; *Frdl.* **3**, 950). Piperazin wird erhalten beim Erhitzen von N.N'-Dibenzolsulfonyl-piperazin mit Wasser, mit 10—$20^0/_0$iger Salzsäure oder mit verd. Schwefelsäure im geschlossenen Gefäß auf 200—250° oder mit 80 bis $100^0/_0$iger Schwefelsäure im offenen Gefäß auf 180—200° sowie beim Einleiten von überhitztem Wasserdampf in eine auf 140—150° erhitzte Lösung in 80—$100^0/_0$iger Schwefelsäure (Chem. Fabr. SCH., D. R. P. 70056; *Frdl.* **3**, 953); entsteht ferner aus N.N'-Dibenzolsulfonyl-piperazin bei allmählichem Eintragen von Natrium in die siedende amylalkoholische Suspension, beim Überleiten von überhitztem Wasserdampf über die Natronschmelze (Chem. Fabr. SCH., D. R. P. 73125; *Frdl.* **3**, 953) sowie beim Erhitzen mit Chlorsulfonsäure auf etwa 130° und Eintragen der Schmelze in Wasser (Chem. Fabr. SCH., D. R. P. 100232; *C.* **1899** I, 719; *Frdl.* **5**, 804). Durch Reduktion von 2.3-Dioxo-piperazin (Syst. No. 3587) mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Natronlauge oder mit Natrium in entwässertem Amylalkohol (Chem. Fabr. SCH., D. R. P. 66461; *Frdl.* **3**, 951). Über Abscheidung und Trennung von anderen Basen mittels seiner Dinitrosoverbindung sowie über Regenerierung aus dieser vgl. Chem. Fabr. SCH., D. R. P. 59222; *Frdl.* **3**, 946.

Physikalische Eigenschaften. Blätter (aus heißem Alkohol). Zum Geruch vgl. STOEHR, *J. pr.* [2] **47**, 492. Hygroskopisch (A. W. HOFMANN, *B.* **23**, 3300). F: 104° (ROSDALSKY, *J. pr.* [2] **53**, 20; Ho., *B.* **23**, 3300). Kp: 140° (Ro., *J. pr.* [2] **53**, 20), 145—146° (Ho., *B.* **23**, 3299). Bildet ein Hydrat mit $6H_2O$, das bei 44° schmilzt und bei 125—130° siedet (BERTHELOT, *C. r.* **129**, 688; *A. ch.* [7] **20**, 471). Piperazin ist sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther; die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch (Ho., *B.* **23**, 3300). Verbrennungswärme des Hydrats bei konstantem Vol.: 705,6 kcal/Mol (BE., *C. r.* **129**, 690; *A. ch.* [7] **20**, 174). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $6,4\times10^{-5}$ (BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 313). Absorbiert an der Luft lebhaft Wasserdampf und Kohlendioxyd (Ro., *J. pr.* [2] **53**, 20). Einfluß von Piperazin auf die Elektrocapillarkurve des Quecksilbers: GOUY, *A. ch.* [8] **9**, 102.

Chemisches Verhalten. Piperazin oder Piperazin-hydrochlorid liefern bei der Destillation mit Kalk oder Zinkstaub Pyrazin, Ammoniak und andere Produkte (STOEHR, *J. pr.* [2] **47**, 451). Piperazin wird durch Erhitzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure bis 250° bezw. 230° nicht verändert (HERZ, *B.* **30**, 1584). Beim Behandeln mit überschüssigem Natriumhypochlorit in wäßr. Lösung bildet sich N.N'-Dichlor-piperazin (SCHMIDT, WICHMANN, *B.* **24**, 3244). Liefert bei der Einw. von Methyljodid je nach den Versuchsbedingungen N.N'-Dimethyl-piperazin-monojodmethylat (VAN RIJN, *C.* **1898** I, 727) oder N.N'-Dimethyl-piperazin-bis-jodmethylat (A. W. HOFMANN, *J.* **1859**, 387; STRÖMHOLM, *B.* **36**, **144**; *J. pr.* [2] **67**, 353; KNORR, *B.* **37**, 3515). Gibt beim Erwärmen mit 1.5-Dijod-pentan auf dem Wasserbad Diäthylen-bis-piperidiniumjodid (v. BRAUN, *B.* **40**, 2936). Beim Erhitzen von überschüssigem Piperazin mit 4-Chlor-1-nitro-benzol entsteht N-[4-Nitro-phenyl]-piperazin; 4-Chlor-1-nitrobenzol im Überschuß liefert N.N'-Bis-[4-nitro-phenyl]-piperazin (SCHMIDT, WICHMANN, *B.* **24**, 3240). Piperazin gibt beim Kochen mit methylschwefelsaurem Kalium in wäßr. Lösung N.N'-Dimethyl-piperazin (LADENBURG, *B.* **24**, 2401). Beim Erhitzen mit Glykolchlorhydrin auf 105° erhält man N.N'-Bis-[β-oxy-äthyl]-piperazin (PYMAN, *Soc.* **93**, 1802). Liefert beim Kochen mit Diphenylcarbonat in 93%igem Alkohol Piperazin-N.N'-dicarbonsäure-diphenylester (CAZENEUVE, MOREAU, *C. r.* **125**, 1183; *Bl.* [3] **19**, 186). Piperazin gibt beim Erhitzen mit überschüssiger 40%iger Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 70° N.N'-Bis-oxymethyl-piperazin (HERZ, *B.* **30**, 1586), auf 120—160° N.N'-Dimethyl-piperazin (ESCHWEILER, *B.* **38**, 881); erwärmt man jedoch eine Formaldehyd-Lösung mit der doppelten Menge Piperazin, so entsteht die Verbindung $(C_5H_{10}N_2)_x$ (S. 6) (ROSDALSKY, *J. pr.* [2] **53**, 22; LA., HERZ, *B.* **30**, 3043; VAN DORP, *R.* **28**, 78). Liefert beim Erwärmen mit 1-Nitro-anthrachinon in Pyridin auf dem Wasserbad als Hauptprodukt N-[Anthrachinonyl-(1)]-piperazin (BAYER & Co., D. R. P. 136777; *C.* **1902** II, 1372; *Frdl.* **6**, 376). Beim Versetzen von Piperazin mit Phenol und 40%iger Formaldehyd-Lösung in Alkohol bildet sich N.N'-Bis-[4-oxy-benzyl]-piperazin (BA. & Co., D. R. P. 89979; *Frdl.* **4**, 100; vgl. AU., DOMBROWSKI, *A.* **344**, 281). Bei der Einw. von Formaldehyd und Blausäure wird Piperazin-N.N'-diessigsäure-dinitril erhalten (v. DORP, *R.* **28**, 83). Bei kurzem Erhitzen von trocknem Piperazin mit Oxalsäurediäthylester auf 110° und Zusatz von Wasser zum Reaktionsprodukt entsteht das Monoäthyloxalat des N-Äthoxalyl-piperazins (SCHM., WICH., *B.* **24**, 3241; vgl. dazu ROS., *J. pr.* [2] **53**, 23); beim Erhitzen der beiden Komponenten in Alkohol in Gegenwart von Wasser erhält man das Monoäthyloxalat des Piperazins (S. 6), in Abwesenheit von Wasser N.N'-Diäthoxalyl-piperazin (ROS.). Liefert beim Einleiten von Kohlendioxyd in die alkoh. Lösung Piperazin-N-carbonsäure (ROS., *J. pr.* [2] **53**, 24). Bindung von Kohlendioxyd in Gegenwart von Kalkmilch: LIEBERMANN, *H.* **58**, 85. Piperazin geht beim Erhitzen mit Phosgen im Rohr auf 50° in Carbonyldipiperazin über (HERZ, *B.* **30**, 1585); beim Einleiten von Phosgen in die alkal. Lösung von Piperazin entsteht trimeres Carbonylpiperazin (S. 6) (ROS., *J. pr.* [2] **53**, 21). Bei der Einw. von Schwefelkohlenstoff auf Piperazin in Alkohol erhält man Piperazin-N-dithiocarbonsäure (SCHM., WICH., *B.* **24**, 3243; HERZ, *B.* **30**, 1585). Beim Erwärmen mit Acetessigester bildet sich Piperazin-N.N'-dicrotonsäure-diäthylester (ROS., *J. pr.* [2] **53**, 24). Liefert beim Kochen mit Isatin in Alkohol die Verbindung $C_{24}H_{28}O_3N_6$ (S. 6), mit 5.7-Dibrom-isatin N.N'-Bis-[3.5-dibrom-2-amino-benzoylformyl]-piperazin (LIE., KRAUSS, *B.* **40**, 2511).

$C_4H_{10}N_2 + 2HCl + H_2O$ (MAJERT, SCHMIDT, *B.* **23**, 3720). Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (SIEBER, *B.* **23**, 326). Wärmetönung beim Lösen in Wasser von 16°: BERTHELOT, *C. r.* **129**, 694; *A. ch.* [7] **20**, 178. — $C_4H_{10}N_2 + 2HI + 4I$. Stahlblaue Krystalle. F: 280° (LINARIX, *C.* **1909** II, 1729). — $C_4H_{10}N_2 + 2HI + 4I + 3H_2O$. F: 283° (LIN., *C.* **1909** II, 1729). — $C_4H_{10}N_2 + 2HNO_3$. Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (VAN DORP, *R.* **28**, 71). — $C_4H_{10}N_2 + 2H_2SO_4$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (HERZ, *B.* **30**, 1585). — $C_4H_{10}N_2 + H_3PO_4 + H_2O$. Reagiert sauer gegen Phenolphthalein, alkal. gegen Helianthin (ASTRUC, BRENTA, *Bl.* [4] **3**, 964). — $C_4H_{10}N_2 + 2H_3PO_4$. Reagiert sauer gegen Phenolphthalein, neutral gegen Helianthin (AST., BRE., *Bl.* [4] **3**, 964). — $C_4H_{10}N_2 + H_3AsO_4 + H_2O$. Reagiert sauer gegen Phenolphthalein, alkal. gegen Helianthin (AST., BRE., *Bl.* [4] **3**, 964). — $C_4H_{10}N_2 + 2H_3AsO_4$. Reagiert sauer gegen Phenolphthalein, neutral gegen Helianthin (AST., BRE., *Bl.* [4] **3**, 964). — Verbindung mit Silbersulfat. Schwärzt sich bei 110° und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen; in Wasser nur z. T. löslich (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 120689; *C.* **1901** I, 1303). — Verbindung mit Silbernitrat. Krystalle. Schwärzt sich bei etwa 160° und zersetzt sich bei höherer Temperatur; löslich in Wasser mit stark alkalischer Reaktion (Chem. Fabr. SCH., D. R. P. 120689; *C.* **1901** I, 1303). — Verbindung mit Silberacetat. F: 110—112° (Zers.) (Chem. Fabr. SCH., D. R. P. 120689; *C.* **1901** I, 1303). — Verbindung mit Silberbenzoat. Schmilzt bei 142—143° unter Aufschäumen; leicht löslich in Wasser (Chem. Fabr. SCH., D. R. P. 120689; *C.* **1901** I, 1303). — Verbindung mit Silbersuccinat. F: ca. 95° (Chem. Fabr. SCH., D. R. P. 120689; *C.* **1901** I, 1303). — Verbindung mit Silbersalicylat. F: 122° bis 125°; leicht löslich in Wasser (Chem. Fabr. SCH., D. R. P. 120689; *C.* **1901** I, 1303). —

$C_4H_{10}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Hellgelbe Blättchen (aus Salzsäure) (LADENBURG, ABEL, *B.* **21**, 760; MA., SCHM., *B.* **23**, 3720). — $C_4H_{10}N_2 + 2HCl + HgCl_2$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol (SIE., *B.* **23**, 327). — Verbindung mit Quecksilberacetat. Schwärzt sich bei 188° und schmilzt bei 198° unter Zersetzung; leicht löslich in Wasser; wird durch Kochen mit Alkohol nicht verändert (Chem. Fabr. SCH., D. R. P. 125095; *C.* **1901** II, 1103). — $2C_4H_{10}N_2 + 3BiCl_3$. Quadratische Krystalle. Unlöslich in organischen Lösungsmitteln, leicht löslich in verd. Salzsäure (VANINO, HARTL, *Ar.* **244**, 220). Wird durch Wasser unter Bildung von Wismutoxychlorid, durch Kalilauge unter Bildung von Wismutoxyd zersetzt. Bildet mit Kaliumjodid einen orangefarbenen Niederschlag. — $3C_4H_{10}N_2 + 6HI + 4BiI_3$. Granatrote Blättchen oder Tafeln. Unlöslich in Wasser (LA., ABEL, *B.* **21**, 761). — $C_4H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (SIE., *B.* **23**, 326; MA., SCHM., *B.* **23**, 3720). Gelbe Nadeln. Löslich in heißem Wasser, sehr schwer löslich in heißem Alkohol (SIE.).

Verbindung mit Phenol $C_4H_{10}N_2 + 2C_6H_5 \cdot OH$. Prismen (aus Alkohol). F: 99—101°; leicht löslich in Wasser (SCHMIDT, WICHMANN, *B.* **24**, 3242). — Verbindung mit 4-Brom-2-nitro-phenol $C_4H_{10}N_2 + C_6H_4O_3NBr$. Gelbe Krystalle mit 1 CH_4O (aus Methanol). Wird beim Verwittern orange (KORCZYŃSKI, *B.* **42**, 172). — Verbindungen mit 4.6-Dibrom-2-nitrophenol: $C_4H_{10}N_2 + C_6H_3O_3NBr_2$. Orangefarben. F: 160°; löslich in Alkohol (KOR., *B.* **42**, 172). — $C_4H_{10}N_2 + 2C_6H_3O_3NBr_2$. Scharlachrot. F: 185°; schwer löslich in Wasser (KOR., *B.* **42**, 172). — Pikrat $C_4H_{10}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). Färbt sich bei 255° dunkler, bei 280° schwarz, ohne zu schmelzen (GABRIEL, *B.* **38**, 3412). Leicht löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Alkohol (SIEBER, *B.* **23**, 327). — Verbindung mit Hydrochinon $C_4H_{10}N_2 + C_6H_4(OH)_2$. Nadeln. F: 195° (Zers.) (SCHM., WICH., *B.* **24**, 3242). — Glycerophosphate: $C_4H_{10}N_2 + C_3H_9O_6P$. Blättchen. F: 155°; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol (ASTRUC, *C. r.* **140**, 728). — $C_4H_{10}N_2 + 2C_3H_9O_6P$. Durchscheinende Paste. Langsam, aber vollständig löslich in Wasser (AST., *C. r.* **140**, 728). — Acetat $C_4H_{10}N_2 + 2C_2H_4O_2$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (HERZ, *B.* **30**, 1585). — Benzoat $C_4H_{10}N_2 + 2C_7H_6O_2$. Blättchen. Verflüchtigt sich bei 120°, ohne zu schmelzen; löslich bei 15° in 4,2 Tln. Wasser, 16,3 Tln. 90 vol.-%igem und 46,4 Tln. absol. Alkohol; ist Helianthin gegenüber alkalisch, Phenolphthalein gegenüber einsäurig (AST., *Bl.* [3] **35**, 169). — Verbindung mit Monoäthyloxalat $C_4H_{10}N_2 + 2C_4H_6O_4$. Prismen (aus Wasser). F: 181° (ROSDALSKY, *J. pr.* [2] **53**, 23). — Verbindung mit Oxamidsäure $C_4H_{10}N_2 + 2C_2H_3O_3N$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung u. alkoh. Ammoniak (ROS., *J. pr.* [2] **53**, 23). Tafeln (aus verd. Alkohol). — Verbindung mit Kohlendioxyd $C_4H_{10}N_2 + CO_2$ s. Piperazin-N-carbonsäure, S. 12. — Salicylat $C_4H_{10}N_2 + 2C_7H_6O_3$. Nadeln. Verflüchtigt sich bei 160°, ohne zu schmelzen; löslich bei 15° in 90 Tln. Wasser, 200 Tln. 90 vol.-%igem und 450 Tln. absol. Alkohol; ist Helianthin gegenüber neutral, Phenolphthalein gegenüber einsäurig (AST., *Bl.* [3] **35**, 170). — Verbindungen mit Silber- und Quecksilbersalzen organischer Säuren s. im vorangehenden Abschnitt. — Verbindung mit Methylarsinsäure $C_4H_{10}N_2 + CH_3 \cdot AsO(OH)_2 + 2H_2O$. Nadeln. Wird bei 95—100° wasserfrei und schmilzt dann bei 130° unter Zersetzung; löslich in der Kälte in gleichen Gewichtsteilen Wasser, in 33 Tln. 90 vol.-%igem und in 69 Tln. absol. Alkohol (AST., *Bl.* [3] **33**, 840). Die wäßr. Lösung reagiert gegen Phenolphthalein sauer, gegen Poirrierorange alkalisch.

Methylenpiperazin $(C_5H_{10}N_2)_x$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von Formaldehyd-Lösung mit überschüssigem Piperazin (ROSDALSKY, *J. pr.* [2] **53**, 22; LADENBURG, HERZ, *B.* **30**, 3043; VAN DORP, *R.* **28**, 78). — Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol; unlöslich in Natronlauge (ROS.). — Wird von Säuren in die Komponenten gespalten (ROS.). Zersetzt sich in Phenol-Lösung (LA., HE.). Löst sich in Formaldehyd-Lösung wahrscheinlich unter Bildung von N.N'-Bis-oxymethyl-piperazin (V. D.). Bei der Einw. von Blausäure-Lösung entsteht Piperazin-N.N'-diessigsäure-dinitril (V. D.).

Benzalpiperazin $(C_{11}H_{14}N_2)_x$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von Piperazin mit Benzaldehyd in Alkohol (VAN DORP, *R.* **28**, 80). — Weißer Niederschlag. Zersetzt sich beim Lösen in Phenol.

Trimeres Carbonylpiperazin $(C_5H_8ON_2)_3$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Phenol bestimmt (ROSDALSKY, *J. pr.* [2] **53**, 21). — *B.* Beim Einleiten von Phosgen in eine alkal. Lösung von Piperazin (R., *J. pr.* [2] **53**, 21). — Amorph. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Trimeres Phthalylpiperazin $(C_{12}H_{12}O_2N_2)_3$. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Phenol bestimmt (R., *J. pr.* [2] **53**, 22). — *B.* Bei der Einw. von Phthalylchlorid auf eine alkal. Piperazin-Lösung (R., *J. pr.* [2] **53**, 22). — Amorpher Niederschlag.

Verbindung $C_{24}H_{22}O_3N_6$ (Isatinpiperazid). *B.* Aus Isatin und Piperazin in siedendem Alkohol (LIEBERMANN, KRAUSS, *B.* **40**, 2511). — Blaßgelber Niederschlag. Färbt sich von 160° ab dunkel und zersetzt sich gegen 196°. Unlöslich in Wasser, Äther, Chloroform und Benzol, sehr schwer in Alkohol. — Gibt mit warmem Acetanhydrid eine blaugrüne Färbung.

N.N'-Dimethyl-piperazin $C_6H_{14}N_2 = CH_3 \cdot NC_4H_8N \cdot CH_3$. *B.* Aus salzsaurem 2-Chlor-1-methylamino-äthan bei der Einw. von Natronlauge (MARCKWALD, FROBENIUS, *B.* **34**, 3554; KNORR, *B.* **37**, 3513; K., HÖRLEIN, ROTH, *B.* **38**, 3137) oder Natriumäthylat-Lösung (K., MEYER, *B.* **38**, 3133). Aus bromwasserstoffsaurem 2-Brom-1-methylamino-äthan beim Erhitzen mit Natriumäthylat-Lösung auf 160° (K., MEYER, *B.* **38**, 3133). Beim Kochen einer wäßr. Lösung von Piperazin mit methylschwefelsaurem Kalium (LADENBURG, *B.* **24**, 2401; K., *B.* **37**, 3517). Durch Erhitzen von Piperazin mit Formaldehyd-Lösung auf 120—160° (ESCHWEILER, *B.* **38**, 881). Aus N.N'-Dimethyl-piperazin-bis-chlormethylat oder -jodmethylat beim Erhitzen über 300° (K., *B.* **37**, 3514). — Öl. Riecht piperidinartig; Kp_{750}: 131—132° (korr.); leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (K., *B.* **37**, 3516). — Reduziert Kaliumpermanganat schon in der Kälte (K., *B.* **37**, 3516). — $C_6H_{14}N_2 + 2HCl$ (bei 100°) (L., *B.* **24**, 2401; SCHMIDT, WICHMANN, *B.* **24**, 3247). Prismen (aus Alkohol). Hygroskopisch; F: 247° bis 250° (Zers.) (SCH., W.). — $C_6H_{14}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Goldgelbe Blättchen. Zersetzt sich bei etwa 220° (K., *B.* **37**, 3517). — $C_6H_{14}N_2 + 2HI + CdI_2$. Prismen (aus Wasser) (L., *B.* **24**, 2401). — $C_6H_{14}N_2 + H_4Fe(CN)_6$. Weißes Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser (MA., FR., *B.* **34**, 3555). — $C_6H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (L., *B.* **24**, 2401; SCH., W., *B.* **24**, 3247). Gelbrote Prismen (aus konz. Salzsäure). Zersetzt sich bei etwa 270° (K., *B.* **37**, 3516). Sehr schwer löslich in Wasser (SCH., W.). — Pikrat $C_6H_{14}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelb, krystallinisch. Zersetzt sich bei etwa 280°; unlöslich in Wasser und Alkohol (K., *B.* **37**, 3517).

N.N'-Dimethyl-piperazin-mono-hydroxymethylat $C_7H_{18}ON_2 = CH_3 \cdot NC_4H_8N(CH_3)_2 \cdot OH$. — Jodid $C_7H_{17}N_2 \cdot I + HI$. *B.* Durch Erhitzen von Piperazin mit Methyljodid auf dem Wasserbad (VAN RIJN, *C.* **1898** I, 727). Prismen (aus heißem Wasser). Zersetzt sich bei 260°, ohne zu schmelzen. — $C_7H_{17}N_2 \cdot I + HI + CdI_2$. Prismen (aus Wasser).

N.N'-Dimethyl-piperazin-bis-hydroxymethylat $C_8H_{22}O_2N_2 = (HO)(CH_3)_2NC_4H_8N(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Das Dichlorid entsteht beim Aufbewahren von 2-Chlor-1-dimethylamino-äthan für sich, rascher in wäßr. Lösung oder bei Einw. von Alkalien (KNORR, *B.* **37**, 3507, 3512) sowie beim Erhitzen von N.N.N'.N'-Tetramethyl-äthylendiamin mit Äthylenchlorid (K., *B.* **37**, 3515). Das Dijodid entsteht aus Piperazin und Methyljodid (HOFMANN, *J.* **1859**, 387) in Methanol (K., *B.* **37**, 3515) sowie beim Erhitzen mit Methyljodid und Natronlauge (STRÖMHOLM, *B.* **36**, 144) oder Kalilauge (ST., *J. pr.* [2] **67**, 353). — Dichlorid und Dijodid zerfallen oberhalb 300° in N.N'-Dimethyl-piperazin und Methylhalogenid (K.). Sie liefern bei der Destillation mit Alkalilauge Acetylen, N.N.N'.N'-Tetramethyl-äthylendiamin und β-Dimethylamino-äthylalkohol (K.). — Dichlorid. *B.* Man behandelt das Dijodid mit Silberoxyd und dampft die Ammoniumbase mit Salzsäure ein (K.). Leicht löslich in Wasser. Fast unlöslich in Alkohol. Die wäßr. Lösung reagiert neutral. — Dijodid $C_8H_{20}N_2I_2$. Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser (ST., *B.* **36**, 144; *J. pr.* [2] **67**, 353) und in Alkohol (K.). — $C_8H_{20}N_2I_2 + 4I$. *B.* Aus der folgenden Verbindung $C_8H_{20}N_2I_2 + 8I$ durch Schütteln mit Äther (ST., *J. pr.* [2] **67**, 346, 353). Violett. — $C_8H_{20}N_2I_2 + 8I$. *B.* Man kocht das Dijodid mit überschüssigem Jod und Alkohol und behandelt das Reaktionsprodukt mit Äther. Jod-Lösung (ST., *J. pr.* [2] **67**, 346, 353). Dunkelviolett. Schmilzt unvollständig bei etwa 120° unter Jodentwicklung. — $C_8H_{20}N_2Cl_2 + 4HgCl_2$ (?) (ST., *J. pr.* [2] **66**, 520). — $C_8H_{20}N_2Cl_2 + 2HCl + PtCl_4$. Niederschlag. Schwer löslich in heißem Wasser (ST., *B.* **36**, 144).

N.N'-Diäthyl-piperazin $C_8H_{18}N_2 = C_2H_5 \cdot NC_4H_8N \cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Einw. von Äthylenbromid auf Äthylamin (HOFMANN, *J.* **1859**, 389; **1861**, 517, 521). Bei der Einw. von Äthyljodid auf Piperazin (H., *J.* **1859**, 387; STRÖMHOLM, *B.* **36**, 144). Aus Piperazin beim Behandeln mit äthylschwefelsaurem Natrium (SCHMIDT, WICHMANN, *B.* **24**, 3247) oder Kalium (VAN RIJN, *C.* **1898** I, 727) in wäßr. Lösung. — Flüssig. Erstarrt nicht bei —15° (SCH., W.). Kp: 169—171° (ST.), 165° (SCH., W.). — $C_8H_{18}N_2 + 2HCl$. Hygroskopische Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 277° (SCH., W.). Ziemlich schwer löslich in absol. Alkohol. — $C_8H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (aus mit Salzsäure angesäuertem Wasser) (SCH., W.).

N.N'-Diäthyl-piperazin-bis-hydroxymethylat $C_{10}H_{26}O_2N_2 = (HO)(CH_3)(C_2H_5)NC_4H_8N(C_2H_5)(CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Dijodid entsteht beim Erhitzen von N.N'-Diäthyl-piperazin in wäßr. Lösung mit Methyljodid im Rohr auf dem Wasserbad (STRÖMHOLM, *B.* **36**, 144). — Dijodid. Löslich in Wasser. — $C_{10}H_{24}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Schwer löslich in warmem Wasser.

N.N'-Diäthyl-piperazin-mono-hydroxyäthylat $C_{10}H_{24}ON_2 = C_2H_5 \cdot NC_4H_8N(C_2H_5)_2 \cdot OH$. — Jodid $C_{10}H_{23}N_2 \cdot I$. *B.* Durch Einw. von Äthyljodid auf Piperazin bei Wasserbadtemperatur (VAN RIJN, *C.* **1898** I, 727). — Nadeln (aus Alkohol). F: 240°. Unlöslich in kaltem Wasser, Chloroform, Ligroin, Benzol und Schwefelkohlenstoff, löslich in Alkohol.

N.N'-Diäthyl-piperazin-bis-hydroxyäthylat $C_{12}H_{30}O_2N_2 = (HO)(C_2H_5)_2NC_4H_8N(C_2H_5)_2 \cdot OH$. — Dijodid $C_{12}H_{28}N_2I_2$. *B.* Aus N.N'-Diäthyl-piperazin und Äthyljodid (HOFMANN, *J.* **1859**, 387).

N.N'-Dipropyl-piperazin-mono-hydroxypropylat $C_{13}H_{30}ON_2 = C_2H_5\cdot CH_2\cdot NC_4H_8N(CH_2\cdot C_2H_5)_2\cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{29}N_2\cdot I$. *B.* Bei der Einw. von Propyljodid auf Piperazin bei Wasserbadtemperatur (VAN RIJN, *C.* **1898** I, 727).

N-[4-Nitro-phenyl]-piperazin $C_{10}H_{13}O_2N_3 = HNC_4H_8N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Neben geringen Mengen N.N'-Bis-[4-nitro-phenyl]-piperazin beim Erhitzen von überschüssigem Piperazin mit 4-Chlor-1-nitro-benzol im Rohr auf 150° (SCHMIDT, WICHMANN, *B.* **24**, 3240). — Gelbe Flocken (aus Benzol + Petroläther). F: 129°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, sehr schwer in Äther und Ligroin.

N.N'-Diphenyl-piperazin $C_{16}H_{18}N_2 = C_6H_5\cdot NC_4H_8N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Anilin und Äthylenbromid (HOFMANN, *J.* **1858**, 352). Bei 4tägigem Erhitzen von 2 Mol Methylanilin mit 1 Mol Äthylenbromid auf 100° (DUNLOP, JONES, *Soc.* **95**, 417). Beim Erhitzen von N.N'-Diphenyl-äthylendiamin mit Äthylenbromid und Alkohol auf 100° (H., *J.* **1859**, 388). — *Darst.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Anilin und Äthylenbromid in Gegenwart von geglühtem Natriumcarbonat (BISCHOFF, *B.* **22**, 1778). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 163,5° (B.), 163° (D., J.). Kp_{12}: 230—235° (D., J.). Schwer löslich in Alkohol, Äther und Petroläther (D., J.). — Wird in salzsaurer Lösung durch Natriumnitrit in N.N'-Bis-[4-nitroso-phenyl]-piperazin übergeführt (MORLEY, *B.* **12**, 1795). Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° N.N'-Diphenyl-piperazin-mono-jodmethylat (H., *J.* **1858**, 353). Liefert beim Erhitzen mit Eisessig-Chlorwasserstoff auf 200—220° N.N'-Diphenyl-N-acetyl-äthylendiamin (B., WALDEN, *B.* **25**, 2945). — $C_{16}H_{18}N_2 + 2HCl$ (H., *J.* **1858**, 353). — $C_{16}H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (H., *J.* **1858**, 353).

N.N'-Bis-[4-nitroso-phenyl]-piperazin $C_{16}H_{16}O_2N_4 = ON\cdot C_6H_4\cdot NC_4H_8N\cdot C_6H_4\cdot NO$. *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit auf N.N'-Diphenyl-piperazin in verd. Salzsäure (MORLEY, *B.* **12**, 1795). — Grüngelber Niederschlag; schwarze Nadeln (aus Aceton-Alkohol). Ist bei 180° anscheinend völlig zersetzt (M.). — Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht N.N'-Bis-[4-amino-phenyl]-piperazin (M.). Liefert Piperazin beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge (BISCHLER, *B.* **24**, 717), beim Erhitzen mit Erdalkalilaugen im geschlossenen Gefäß auf höhere Temperatur (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 60547; *Frdl.* **3**, 948), beim Kochen mit verd. Säuren (Chem. Fabr. SCH., D. R. P. 83524; *Frdl.* **4**, 1203), bei der Einw. von Schwefeldioxyd oder beim Erwärmen mit Natriumdisulfit-Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 74628; *Frdl.* **3**, 957).

N.N'-Bis-[3-nitro-phenyl]-piperazin $C_{16}H_{16}O_4N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NC_4H_8N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Bis-[3-nitro-phenyl]-äthylendiamin mit Äthylenbromid in Gegenwart von Natriumacetat im Rohr auf 145° (BORSCHE, TITSINGH, *B.* **40**, 5014). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Aceton). F: 220°.

N.N'-Bis-[4-nitro-phenyl]-piperazin $C_{16}H_{16}O_4N_4 = O_2N\cdot C_6H_4\cdot NC_4H_8N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von überschüssigem 4-Chlor-1-nitro-benzol mit Piperazin im Rohr auf 150° (SCHMIDT, WICHMANN, *B.* **24**, 3240). — Schmilzt unter Zersetzung bei 248°. Sehr schwer löslich.

N.N'-Bis-[2.4.6-trinitro-phenyl]-piperazin, Dipikrylpiperazin $C_{16}H_{12}O_{12}N_8 = (O_2N)_3C_6H_2\cdot NC_4H_8N\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. *B.* Beim Versetzen einer wäßr. Piperazin-Lösung mit alkoh. Pikrylchlorid-Lösung in Gegenwart von Kalilauge (VAN DORP, *R.* **28**, 76). — Orangegelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). Zersetzt sich bei ca. 287°.

N.N'-Diphenyl-piperazin-mono-hydroxymethylat $C_{17}H_{22}ON_2 = C_6H_5\cdot NC_4H_8N(C_6H_5)(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von N.N'-Diphenyl-piperazin mit Methyljodid auf 100° (HOFMANN, *J.* **1858**, 353; DUNLOP, JONES, *Soc.* **95**, 419). — Jodid $C_{17}H_{21}N_2\cdot I$ (H.; D., J.). Blaßgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol), Tafeln (aus Alkohol). F: 183° (D., J.). — $2C_{17}H_{21}N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Blaßgelber Niederschlag (H.).

N.N'-Diphenyl-piperazin-mono-hydroxyäthylat $C_{18}H_{24}ON_2 = C_6H_5\cdot NC_4H_8N(C_6H_5)(C_2H_5)\cdot OH$. — Jodid $C_{18}H_{23}N_2\cdot I$. *B.* Aus N.N'-Diphenyl-piperazin und Äthyljodid bei 100° (HOFMANN, *J.* **1858**, 353). Blaßgelbe Nadeln. F: 100°.

N.N'-Di-o-tolyl-piperazin $C_{18}H_{22}N_2 = CH_3\cdot C_6H_4\cdot NC_4H_8N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Neben N.N'-Di-o-tolyl-äthylendiamin beim Erhitzen von o-Toluidin mit Äthylenbromid (MAUTHNER, SUIDA, *M.* **7**, 231) in Gegenwart von Natriumcarbonat (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **23**, 1982). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170—171° (M., S.), 174° (B., *B.* **22**, 1781). Schwer löslich in Alkohol (M., S.). — Bei der Zinkstaub-Destillation entsteht Indol (M., S.). Liefert bei der Einw. von nitrosen Gasen in konz. Schwefelsäure unter Kühlung N.N'-Bis-[x-nitro-2-methyl-phenyl]-piperazin (B., H., *B.* **23**, 1982; B., *B.* **25**, 2942).

Eine Verbindung $C_{18}H_{22}N_2$ vom Schmelzpunkt 153,5—154,5°, die nach BISCHOFF, NASTVOGEL (*B.* **23**, 2031) die Konstitution des N.N'-Di-o-tolyl-piperazins besitzen soll, ent-

steht beim Erhitzen von N.N'-Di-o-tolyl-äthylendiamin mit Chloressigsäure und entwässertem Natriumacetat auf 160°.

N.N'-Bis-[x-nitro-2-methyl-phenyl]-piperazin $C_{18}H_{20}O_4N_4 = (CH_3)(O_2N)C_6H_3 \cdot NC_4H_8N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von nitrosen Gasen auf N.N'-Di-o-tolyl-piperazin in konz. Schwefelsäure unter Kühlung (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **23**, 1982; B., *B.* **25**, 2942). — Gelbe Prismen. F: 282°; löslich in Benzol, schwer löslich in heißem Alkohol, Äther, Aceton, Petroläther, Chloroform und Eisessig, unlöslich in kaltem Äther; unlöslich in Alkalien und Säuren (B., H.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure in der Wärme N.N'-Bis-[x-amino-2-methyl-phenyl]-piperazin (S. 14) (B.).

N.N'-Di-m-tolyl-piperazin $C_{18}H_{22}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NC_4H_8N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von m-Toluidin mit Äthylenbromid und Natriumcarbonat auf 150°, neben N.N'-Di-m-tolyl-äthylendiamin (FRANCIS, *Soc.* 71, 426). — Tafeln (aus Alkohol). F: 126°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

N.N'-Di-p-tolyl-piperazin $C_{18}H_{22}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NC_4H_8N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von p-Toluidin mit Äthylenbromid (GRETILLAT, *Monit. scient.* [3] 3, 385; *J.* **1873**, 698; vgl. DEMOLE, *A.* **173**, 141, 142) in Gegenwart von wasserfreiem Natriumcarbonat (BISCHOFF, *B.* **22**, 1781). Beim Erhitzen von p-Toluidin mit β-Chlor-äthylalkohol auf 220—225° (WURTZ, *C. r.* **68**, 1506; *A. Spl.* **7**, 94). Bei längerem Kochen von β-p-Toluidino-äthylalkohol (D., *A.* **173**, 131, 138, 139). — Prismen (aus Benzin). F: 189—191° (W.), 189—190° (D.), 187° (B.). Schwer löslich in Alkohol (B.; G.). — Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit in Eisessig unter Kühlung N.N'-Bis-[x-nitro-4-methyl-phenyl]-piperazin (B., HAUSDÖRFER, *B.* **23**, 1984; B., *B.* **25**, 2942). — Hydrochlorid. Nadeln. F: ca. 189°; fast unlöslich in heißem Wasser und Alkohol (G.). — $C_{18}H_{22}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelber Niederschlag (W.).

N.N'-Bis-[x-nitro-4-methyl-phenyl]-piperazin $C_{18}H_{20}O_4N_4 = (CH_3)(O_2N)C_6H_3 \cdot NC_4H_8N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von N.N'-Di-p-tolyl-piperazin mit Natriumnitrit in Eisessig unter Kühlung (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **23**, 1984; B., *B.* **25**, 2942). — Orangegelbes Krystallpulver. F: 166—167°; sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Aceton, löslich in Äther, schwer löslich in Eisessig, sehr schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser; unlöslich in Alkalien (B., H.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure in der Wärme N.N'-Bis-[x-amino-4-methyl-phenyl]-piperazin (B.).

N.N'-Di-p-tolyl-piperazin-mono-hydroxymethylat $C_{19}H_{26}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NC_4H_8N(C_6H_4 \cdot CH_3)(CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_{19}H_{25}N_2 \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Di-p-tolyl-piperazin mit Methyljodid auf 100° (DEMOLE, *A.* **173**, 140). Dunkelrote Krystalle. Gibt mit Silberoxyd die freie Base.

N.N'-Dibenzyl-piperazin $C_{18}H_{22}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NC_4H_8N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Äthylenbromid mit Benzylamin auf dem Wasserbad (VAN RIJN, *C.* **1898** I, 380). Beim Kochen von [β-Brom-äthyl]-benzylamin-hydrobromid mit überschüssiger Kalilauge (GABRIEL, STELZNER, *B.* **29**, 2384). Beim Erhitzen von N.N'-Dibenzyl-äthylendiamin mit Äthylenbromid in Gegenwart von Natriumcarbonat auf 130—140° (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 98031; *C.* **1898** II, 743; *Frdl.* **5**, 805). Bei kurzem Kochen von Piperazin mit Benzylchlorid (G., ST., *B.* **29**, 2384; VAN RIJN, *C.* **1898** I, 380). — Nadeln (aus Alkohol). F: 92° (G., ST.), 91—92° (v. R.), 90—91° (Chem. Fabr. SCH.). Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser (v. R.). — Gibt beim Erhitzen mit 10%iger Salzsäure im Rohr auf 200° Piperazin (Chem. Fabr. SCH.). — Nitrat. Blättchen. F: 155° (v. R.).

N.N'-Dibenzyl-piperazin-mono-hydroxymethylat $C_{19}H_{26}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NC_4H_8N(CH_2 \cdot C_6H_5)(CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_{19}H_{25}N_2 \cdot I$. *B.* Aus N.N'-Dibenzyl-piperazin und Methyljodid auf dem Wasserbad (VAN RIJN, *C.* **1898** I, 381). Prismen (aus Alkohol). F: 217°.

N.N'-Dibenzyl-piperazin-mono-hydroxyäthylat $C_{20}H_{28}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NC_4H_8N(CH_2 \cdot C_6H_5)(C_2H_5) \cdot OH$. — Jodid $C_{20}H_{27}N_2 \cdot I$. *B.* Aus N.N'-Dibenzyl-piperazin und Äthyljodid auf dem Wasserbad (v. R., *C.* **1898** I, 381). Nadeln (aus Wasser). F: 197°. Löslich in Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer löslich in Äther, Aceton und Benzol.

N.N'-Dibenzyl-piperazin-mono-hydroxypropylat $C_{21}H_{30}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NC_4H_8N(CH_2 \cdot C_6H_5)(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot OH$. — Jodid $C_{21}H_{29}N_2 \cdot I$. *B.* Aus N.N'-Dibenzyl-piperazin und Propyljodid auf dem Wasserbad (v. R., *C.* **1898** I, 381). Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 260°. Schwer löslich in Alkohol.

N.N'-Dibenzyl-piperazin-mono-hydroxyisobutylat $C_{22}H_{32}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NC_4H_8N(CH_2 \cdot C_6H_5)[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot OH$. — Bromid $C_{22}H_{31}N_2 \cdot Br$. *B.* Aus N.N'-Dibenzyl-piperazin und Isobutylbromid auf dem Wasserbad (v. R., *C.* **1898** I, 381). Krystalle (aus heißem Wasser). F: 195—196°.

N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-piperazin $C_{20}H_{26}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NC_4H_8N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von asymm. m-Xylidin mit Äthylenbromid auf 150° für sich (SENIER, GOODWIN, *Soc.* **79**, 256) oder bei Gegenwart von trockner Soda auf 140°, neben viel N.N'-Bis-[2.4-dimethyl-phenyl]-äthylendiamin (SCHOLTZ, JAROSS, *B.* **34**, 1510). — Blättchen (aus Alkohol). F: 151° (SE., G.), 150° (SCH., J.). Schwer löslich in Alkohol (SCH., J.).

N.N'-Bis-[2.4.5-trimethyl-phenyl]-piperazin $C_{22}H_{30}N_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NC_4H_8N \cdot C_6H_2(CH_3)_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol Pseudocumidin mit 1 Mol Äthylenbromid im Rohr auf 200° (SENIER, GOODWIN, *Soc.* **79**, 257). — Nadeln (aus Äther). F: 148—150°. Leicht löslich in Chloroform.

N.N'-Di-α-naphthyl-piperazin $C_{24}H_{22}N_2 = C_{10}H_7 \cdot NC_4H_8N \cdot C_{10}H_7$. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von α-Naphthylamin mit Äthylenbromid und wasserfreiem Natriumcarbonat oder Natriumacetat (BISCHOFF, *B.* **22**, 1782; BUCHERER, SEYDE, *J. pr.* [2] **75**, 264). — Prismen (aus Chloroform), Nadeln (aus Anilin). F: 265° (BI.). Sehr schwer löslich in Alkohol (BI.). — Gibt beim Sulfurieren mit Schwefelsäuremonohydrat und Erhitzen der entstandenen Sulfonsäure mit Natronlauge und überschüssigem Natriumdisulfit im Rohr auf 140—160° wenig Piperazin (BU., S.).

N.N'-Di-β-naphthyl-piperazin $C_{24}H_{22}N_2 = C_{10}H_7 \cdot NC_4H_8N \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von β-Naphthylamin mit Äthylenbromid und wasserfreier Soda auf 140°, neben N.N'-Di-β-naphthyl-äthylendiamin (BISCHOFF, HAUSDÖRFER, *B.* **23**, 1984). — Krystalle. F: 228°. Schwer löslich in kaltem Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, Ligroin und in Salzsäure.

N.N'-Bis-[β-oxy-äthyl]-piperazin $C_8H_{18}O_2N_2 = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_4H_8N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von Piperazin mit Glykolchlorhydrin auf 105° (PYMAN, *Soc.* **93**, 1802). — Pyramiden (aus Alkohol). F: 134—135°. Kp_{50}: 215—220°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Chloroform, schwer in den anderen organischen Lösungsmitteln. — $C_8H_{18}O_2N_2 + 2HCl + 2H_2O$. Tafeln (aus Alkohol). Wird bei 120° wasserfrei. Schmilzt wasserfrei bei 200—202°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $C_8H_{18}O_2N_2 + 2HBr + 2H_2O$. Tafeln (aus Aceton). Wird bei 120° wasserfrei. Schmilzt wasserfrei bei 190—192°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Aceton. — $C_8H_{18}O_2N_2 + 2HNO_3$. Tafeln (aus Alkohol). F: 177—178°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $C_8H_{18}O_2N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 205—207° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 245—246° (Zers.).

N.N'-Bis-[β-benzoyloxy-äthyl]-piperazin $C_{22}H_{26}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NC_4H_8N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Bis-[β-oxy-äthyl]-piperazin und Benzoylchlorid in Natronlauge (P., *Soc.* **93**, 1803). — Nadeln (aus Äther). F: 104—105°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser. — $C_{22}H_{26}O_4N_2 + 2HCl$. Nadeln (aus Wasser). F: 260° (Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $C_{22}H_{26}O_4N_2 + 2HBr$. Nadeln (aus verd. Bromwasserstoffsäure). F: 264—265° (Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $C_{22}H_{26}O_4N_2 + H_2SO_4$. Nadeln (aus Wasser). F: 219—220° (Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. — $C_{22}H_{26}O_4N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Tafeln (aus Alkohol). F: 205° (Zers.). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol. — Pikrat. Gelbliche Nadeln (aus Methanol). F: 265—267° (Zers.).

N.N'-Bis-[β-benzoyloxy-äthyl]-piperazin-bis-hydroxymethylat $C_{24}H_{34}O_6N_2 = (HO)(CH_3)(C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2)NC_4H_8N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5)(CH_3) \cdot OH$. — Dibromid $C_{24}H_{32}O_4N_2Br_2$. *B.* Aus N.N'-Bis-[β-benzoyloxy-äthyl]-piperazin durch Einw. von Methylbromid (P., *Soc.* **93**, 1804). Nadeln (aus Wasser). F: 228—229°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther.

Diäthylen-bis-piperidiniumhydroxyd $C_{14}H_{30}O_2N_2 =$

$$H_2C{<}{\substack{CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2}}{>}\underset{HO}{N}{<}{\substack{CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2}}{>}\underset{OH}{N}{<}{\substack{CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2}}{>}CH_2.$$

B. Das Dichlorid bildet sich aus N-[β-Chlor-äthyl]-piperidin beim Erhitzen auf dem Wasserbad oder beim Kochen mit Alkohol, im letzten Fall neben N-[β-Äthoxy-äthyl]-piperidin (MARCKWALD, FROBENIUS, *B.* **34**, 3557; KNORR, *B.* **37**, 3515; K., HÖRLEIN, ROTH, *B.* **38**, 3138). Das Dibromid entsteht beim Erwärmen von N.N'-Äthylen-di-piperidin (Bd. XX, S. 67) mit Äthylenbromid (BRÜHL, *B.* **4**, 740; K., H., R.) oder beim Erwärmen von Piperazin mit 1.5-Dibrom-pentan auf dem Wasser-

bad (v. BRAUN, *B.* **40**, 2936). Das Dijodid erhält man aus Piperazin und 1.5-Dijod-pentan auf dem Wasserbad (v. BRAUN, *B.* **40**, 2936) oder aus N.N'-Äthylen-di-piperidin und Äthylenjodid (ASCHAN, *B.* **32**, 991). — Das Dichlorid liefert bei der Destillation mit 50%iger Kalilauge N.N'-Äthylen-di-piperidin, N-[β-Oxy-äthyl]-piperidin und Acetylen (K., H., R.). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 100° bleibt es unverändert (K., H., R.). — Dichlorid $C_{14}H_{28}N_2Cl_2$. Krystalle (MA., FR.). — Dibromid $C_{14}H_{28}N_2Br_2$. Blättchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Äther (BRÜHL). — Dijodid $C_{14}H_{28}N_2I_2$. Blätter (aus Alkohol). F: 295° (A.), ca. 300° (v. BRAUN). — $C_{14}H_{28}N_2Cl_2 + 2AuCl_3$. Gelbe Krystalle. F: 273° bis 274° (Zers.) (MA., FR.). — $C_{14}H_{28}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Orangegelbes Pulver (BRÜHL; MA., FR.). — Pikrat $C_{14}H_{28}N_2[O \cdot C_6H_2(NO_2)_3]_2$. Dichroitische Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 300°.

N.N'-Bis-[3-oxy-phenyl]-piperazin $C_{16}H_{18}O_2N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot NC_4H_8N \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Amino-phenol mit Äthylenbromid und Natriumcarbonat auf 130—140° (Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 77351; *Frdl.* **4**, 1201). — Bei allmählichem Eintragen der mit Natriumnitrit versetzten alkal. Lösung in 10%ige Salzsäure unter Kühlung entsteht Piperazin. Liefert beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid einen roten Farbstoff.

N.N'-Bis-[4-methoxy-phenyl]-piperazin $C_{18}H_{22}O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NC_4H_8N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von p-Anisidin mit Äthylenbromid und wasserfreiem Natriumcarbonat oder Natriumacetat (BISCHOFF, *B.* **22**, 1782). — Tafeln (aus Äthylenbromid). F: 233°. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther, leichter in heißem Benzol, Chloroform und Aceton.

N.N'-Bis-[4-äthoxy-phenyl]-piperazin $C_{20}H_{26}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NC_4H_8N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von p-Phenetidin mit Äthylenbromid und wasserfreiem Natriumcarbonat oder Natriumacetat (BISCHOFF, *B.* **22**, 1782). Beim Erhitzen von N.N'-Bis-[4-äthoxy-phenyl]-äthylendiamin (Bd. XIII, S. 499) mit Äthylenbromid und Natriumcarbonat auf 100° (B., TRAPESONZJANZ, *B.* **23**, 1979). — Krystalle (aus Äthylenbromid). F: 223° (B., T.).

N.N'-Bis-[4-phenacyloxy-phenyl]-piperazin $C_{32}H_{30}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NC_4H_8N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-phenol-phenacyläther (Bd. XIII, S. 439) mit Äthylenbromid und Natriumacetat auf 145° (VIGNOLO, *R. A. L.* [5] **6** I, 123). — Krystallinisches Pulver. F: 175°. Sehr schwer löslich in Wasser, Äther, Schwefelkohlenstoff, Essigester und Aceton, schwer in Alkohol, leicht in Chloroform und Äthylenbromid.

N.N'-Bis-[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-piperazin $C_{18}H_{18}O_2N_2Br_4 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2 \cdot NC_4H_8N \cdot CH_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot OH$. *B.* Bei der Einw. von 3.5.1¹-Tribrom-2-oxy-1-methyl-benzol auf überschüssiges Piperazin in Aceton (AUWERS, *A.* **332**, 222). Entsteht auch aus 3.5.1¹-Tribrom-2-acetoxy-1-methyl-benzol und überschüssigem Piperazin in siedendem Xylol (AU.). — Krystalle (aus Benzol). F: 240—242°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Aceton, löslich in heißem Benzol. — Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid das Diacetat des Dibromsaligenins.

N.N'-Bis-[3.5-dibrom-2-acetoxy-benzyl]-piperazin $C_{22}H_{22}O_4N_2Br_4 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2 \cdot NC_4H_8N \cdot CH_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5.1¹-Tribrom-2-acetoxy-1-methyl-benzol und 2 Mol Piperazin in Aceton (AUWERS, *A.* **332**, 223). Aus N.N'-Bis-[3.5-dibrom-2-oxy-benzyl]-piperazin und Acetylchlorid in Pyridin (AU.). — Nadeln (aus Benzol). F: 199—201°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Ligroin, leichter in heißem Benzol und Xylol.

N.N'-Bis-[4-oxy-benzyl]-piperazin $C_{18}H_{22}O_2N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NC_4H_8N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$. Zur Konstitution vgl. AUWERS, DOMBROWSKI, *A.* **344**, 281. — *B.* Aus Phenol, Piperazin und 40%iger Formaldehyd-Lösung in Alkohol (BAYER & Co., D.R.P. 89979; *Frdl.* **4**, 100). — Krystalle. F: 110°.

N.N'-Bis-oxymethyl-piperazin $C_6H_{14}O_2N_2 = HO \cdot CH_2 \cdot NC_4H_8N \cdot CH_2 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von Piperazin mit überschüssiger ca. 40%iger Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 70° (HERZ, *B.* **30**, 1586). — Nicht ganz rein erhalten. Grünliche, nach dem Trocknen bei 70° farblose Masse. Färbt sich oberhalb 170° dunkel.

N-[Anthrachinonyl-(1)]-piperazin $C_{18}H_{16}O_2N_2 = HNC_4H_8N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$. *B.* Beim Erwärmen von 1-Nitro-anthrachinon mit Piperazin und Pyridin auf dem Wasserbad (BAYER & Co., D. R. P. 136777; *C.* **1902** II, 1373; *Frdl.* **6**, 376). — Orangerote Krystalle. Löst sich

in heißem Wasser mit orangegelber, in organischen Lösungsmitteln mit orangeroter Farbe. Leicht löslich in konz. Salzsäure; die Lösung ist farblos und wird beim Verdünnen mit Wasser orangegelb.

N.N'-Diacetyl-piperazin $C_8H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NC_4H_8N \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Piperazin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid im Rohr auf 140—170° (HERZ, *B.* **30**, 1585). Beim Kochen von essigsaurem Piperazin mit Essigsäureanhydrid (SCHMIDT, WICHMANN, *B.* **24**, 3241). — Hygroskopische Tafeln oder Nadeln (aus Benzol). F: 134° (H.), 138,5° (SCH., W.). Siedet unter geringer Zersetzung oberhalb 310° (SCH., W.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (SCH., W.).

N.N'-Dibenzoyl-piperazin $C_{18}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NC_4H_8N \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Piperazin und Benzoylchlorid in verd. Natronlauge (HOFMANN, *B.* **23**, 3301). — Krystalle (aus Alkohol). F: 191°.

N-Äthoxalyl-piperazin $C_8H_{14}O_3N_2 = HNC_4H_8N \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Zur Konstitution vgl. ROSDALSKY, *J. pr.* [2] **53**, 23. — *B.* Das Monoäthyloxalat entsteht bei kurzem Erhitzen von trocknem Piperazin mit Oxalsäurediäthylester auf 110° und Zusatz von Wasser zum Reaktionsprodukt (SCHMIDT, WICHMANN, *B.* **24**, 3241). — Verbindung mit Monoäthyloxalat $C_8H_{14}O_3N_2 + HO_2C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Nadeln (aus Wasser). F: 124°; leicht löslich (SCH., W.).

N.N'-Diäthoxalyl-piperazin $C_{12}H_{18}O_6N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot NC_4H_8N \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von trocknem Piperazin mit Oxalsäurediäthylester in absol. Alkohol (ROSDALSKY, *J. pr.* [2] **53**, 23). — Blättchen (aus siedendem Benzol). F: 115°.

Piperazin-N-carbonsäure $C_5H_{10}O_2N_2 = HNC_4H_8N \cdot CO_2H$. *B.* Beim Einleiten von Kohlendioxyd in die alkoh. Lösung von Piperazin (ROSDALSKY, *J. pr.* [2] **53**, 24). — Krystalle. Unbeständig (R.). F: 162—165° (im geschlossenen Rohr) (MAJERT, SCHMIDT, *B.* **23**, 3721).

N.N'-Carbonyl-di-piperazin $C_9H_{18}ON_4 = HNC_4H_8N \cdot CO \cdot NC_4H_8NH$ (?). *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von Piperazin mit Phosgen im Rohr auf 50° (HERZ, *B.* **30**, 1585). — $C_9H_{18}ON_4 + 4HCl$. Färbt sich oberhalb 200° dunkel. Leicht löslich in Wasser, sonst schwer löslich.

Piperazin-N-dithiocarbonsäure $C_5H_{10}N_2S_2 = HNC_4H_8N \cdot CS_2H$. *B.* Aus Piperazin und Schwefelkohlenstoff in Alkohol (SCHMIDT, WICHMANN, *B.* **24**, 3243; HERZ, *B.* **30**, 1585). — Blaßgelb. Sublimiert bei 212° (H.), 230—236° (SCH., W.). Unlöslich (SCH., W.; H.). — Wird durch Säuren schon in der Kälte gespalten (H.).

Piperazin - N.N' - dicarbonsäure - dimethylester $C_8H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot NC_4H_8N \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Aus Piperazin und 2 Mol Chlorameisensäuremethylester bei Gegenwart von Kalilauge (VAN DORP, *R.* **28**, 75). — Krystalle (aus Wasser). F: 81°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, ziemlich leicht in Wasser.

Piperazin-N.N'-dicarbonsäure-diäthylester $C_{10}H_{18}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NC_4H_8N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus Piperazin und Chlorameisensäureäthylester bei Gegenwart von Kalilauge (ROSDALSKY, *J. pr.* [2] **53**, 20; VAN DORP, *R.* **28**, 75). — Nadeln; Krystalle (aus Ligroin). F: 42° (R.), 45° (v. D.). Kp: ca. 315° (R.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer Ligroin (R.).

Piperazin - N.N' - dicarbonsäure - diphenylester $C_{18}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot NC_4H_8N \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von Piperazin mit Diphenylcarbonat in 93 vol.-%igem Alkohol (CAZENEUVE, MOREAU, *C. r.* **125**, 1183; *Bl.* [3] **19**, 186). — Prismatische Krystalle. F: 177—178°; unlöslich in Wasser, schwer löslich in warmem Äther und Benzol, löslich in Alkohol und Chloroform (C., M., *C. r.* **125**, 1183; *Bl.* [3] **19**, 186). — Gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure o-Phenolsulfonsäure und andere Produkte (C., M., *C. r.* **126**, 1804).

Piperazin - N.N' - dicarbonsäure - bis - [2 - chlor - phenylester] $C_{18}H_{16}O_4N_2Cl_2 = C_6H_4Cl \cdot O_2C \cdot NC_4H_8N \cdot CO_2 \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Analog Piperazin-N.N'-dicarbonsäure-diphenylester (CAZENEUVE, MOREAU, *C. r.* **126**, 1802). — Krystalle. F: 165—172°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, löslich in Benzol und Nitrobenzol, leicht löslich in Chloroform.

Piperazin - N.N' - dicarbonsäure - di - o - tolylester $C_{20}H_{22}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O_2C \cdot NC_4H_8N \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog Piperazin-N.N'-dicarbonsäure-diphenylester (C., M., *C. r.* **126**, 1803). — Krystalle (aus Alkohol). F: 135°: Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Nitrobenzol, leicht löslich in Chloroform und Benzol.

Piperazin - N.N' - dicarbonsäure - di - m - tolylester $C_{20}H_{22}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O_2C \cdot NC_4H_8N \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog Piperazin-N.N'-dicarbonsäure-diphenylester (C., M., *C. r.* **126**, 1803). — F: 138—139°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, löslich in Nitrobenzol, leicht löslich in Chloroform und Benzol.

Piperazin - N.N' - dicarbonsäure - di - p - tolylester $C_{20}H_{22}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot O_2C \cdot NC_4H_8N \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Analog Piperazin-N.N'-dicarbonsäure-diphenylester (C., M., *C. r.* **126**, 1804). — Blättchen. F: 238°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol, Äther, Benzol und Nitrobenzol.

Piperazin-N.N'-dicarbonsäure-bis-[5-methyl-2-isopropyl-phenylester], Piperazin - N.N' - dicarbonsäure - dithymylester $C_{26}H_{34}O_4N_2 = [(CH_3)_2CH](CH_3)C_6H_3 \cdot O_2C \cdot NC_4H_8N \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog Piperazin-N.N'-dicarbonsäure-diphenylester (C., M., *C. r.* **126**, 1803). — Krystalle (aus Alkohol). F: 139—140°. Löslich in Alkohol, Benzol und Nitrobenzol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

Piperazin - N.N' - dicarbonsäure - di - α - naphthylester $C_{26}H_{22}O_4N_2 = C_{10}H_7 \cdot O_2C \cdot NC_4H_8N \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Analog Piperazin-N.N'-dicarbonsäure-diphenylester (C., M., *C. r.* **125**, 1184; *Bl.* [3] **19**, 187). — Krystalle (aus Alkohol). F: 190—191°. Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in siedendem Alkohol, löslich in heißem Chloroform, Benzol und Nitrobenzol.

Piperazin - N.N' - dicarbonsäure - di - β - naphthylester $C_{26}H_{22}O_4N_2 = C_{10}H_7 \cdot O_2C \cdot NC_4H_8N \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$. *B.* Analog Piperazin-N.N'-dicarbonsäure-diphenylester (C., M., *C. r.* **125**, 1184; *Bl.* [3] **19**, 187). — Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 220°.

Piperazin-N.N'-dicarbonsäure-bis-[2-methoxy-phenylester] $C_{20}H_{22}O_6N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O_2C \cdot NC_4H_8N \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Analog Piperidin-N.N'-dicarbonsäure-diphenylester (C., M., *C. r.* **125**, 1184; *Bl.* [3] **19**, 187). — Krystalle (aus Alkohol). F: 181°. Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in der Wärme in Chloroform, Alkohol, Benzol und Nitrobenzol.

Piperazin-N.N'-dicarbonsäure-diamid $C_6H_{12}O_2N_4 = H_2N \cdot CO \cdot NC_4H_8N \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus salzsaurem Piperazin und Kaliumcyanat in konzentrierter wäßriger Lösung (ROSDALSKY, *J. pr.* [2] **53**, 20; VAN DORP, *R.* **28**, 69). — Krystalle (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol). Unlöslich in Äther und Benzol (R.). — Zerfällt bei der Einw. von wasserfreier Salpetersäure in Piperazinnitrat, Kohlendioxyd und Stickoxydul (v. D.). — $C_6H_{12}O_2N_4 + 2HNO_3$. Nadeln (aus Alkohol). Krystallisiert aus Wasser teils wasserfrei, teils mit $2H_2O$ (v. D.).

Piperazin-N.N'-dicarbonsäure-dianilid $C_{18}H_{20}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NC_4H_8N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Piperazin und Phenylisocyanat in Wasser (ROSDALSKY, *J. pr.* [2] **53**, 21). — Amorph. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln.

Piperazin-N.N'-diessigsäure $C_8H_{14}O_4N_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot NC_4H_8N \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. *B.* Beim Kochen von Piperazin-N.N'-diessigsäure-dinitril mit überschüssigem Barytwasser (VAN DORP, *R.* **28**, 85). — Krystalle mit 2 H_2O (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 250°. Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — $Na_2C_8H_{12}O_4N_2$. Nadeln (aus 50%igem Alkohol). Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Methanol und Alkohol. — $Ag_2C_8H_{12}O_4N_2$. Prismen. Zersetzt sich am Licht. Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — $BaC_8H_{12}O_4N_2$. Tafeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser. — $C_8H_{14}O_4N_2 + 2HCl + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Unlöslich in organischen Lösungsmitteln, ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser. — $C_8H_{14}O_4N_2 + 2HNO_3 + 2H_2O$.

Piperazin-N.N'-diessigsäure-diamid $C_8H_{16}O_2N_4 = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NC_4H_8N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. *B.* Aus Piperazin-N.N'-diessigsäure-dinitril durch Einw. von konz. Salzsäure (v. D., *R.* **28**, 84). — Krystalle. Zersetzt sich oberhalb 250°. — $C_8H_{16}O_2N_4 + 2HCl$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

Piperazin-N.N'-diessigsäure-dinitril, N.N'-Bis-cyanmethyl-piperazin $C_8H_{12}N_4 = NC \cdot CH_2 \cdot NC_4H_8N \cdot CH_2 \cdot CN$. *B.* Aus Methylenpiperazin $(C_5H_{10}N_2)x$ (S. 6) beim Behandeln mit Blausäure-Lösung (v. D., *R.* **28**, 81). Bei der Einw. von Formaldehyd und Blausäure auf Piperazin (v. D.). — Krystalle (aus heißem Wasser oder Alkohol). F: 165°. Löslich in Benzol. — Wird durch konz. Salzsäure zu Piperazin-N.N'-diessigsäure-diamid, durch Barytwasser zu Piperazin-N N'-diessigsäure verseift.

Piperazin-N.N'-dicrotonsäure-diäthylester $C_{16}H_{26}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH:C(CH_3) \cdot NC_4H_8N \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von Piperazin mit Acetessigester für sich oder in alkoh. Lösung (ROSDALSKY, *J. pr.* [2] **53**, 24). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140°. Sehr schwer löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

N.N'-Bis-[5-methyl-2-carbäthoxy-cyclohexen-(1)-yl-(1)]-piperazin $C_{24}H_{38}O_4N_2 = H_2C<^{CH_2\cdot C(CO_2\cdot C_2H_5)}_{CH(CH_3)——CH_2}>C\cdot NC_4H_8N\cdot C<^{C(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2}_{CH_2——CH(CH_3)}>CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Methyl-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (Bd. X, S. 608 sub c) mit Piperazin im Rohr auf 150° (Kötz, Merkel, *J. pr.* [2] **79**, 122). — Krystalle (aus Methanol). F: 216°.

N.N'-Bis-[4-amino-phenyl]-piperazin $C_{16}H_{20}N_4 = H_2N\cdot C_6H_4\cdot NC_4H_8N\cdot C_6H_4\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von N.N'-Bis-[4-nitroso-phenyl]-piperazin mit Zinn und Salzsäure in der Wärme (Morley, *B.* **12**, 1796). — Blättchen (aus Alkohol). F: 221° (M.). Schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol (M.). Die Lösungen werden an der Luft rosa (M.). Die Lösungen der Salze geben mit Eisenchlorid eine violette Färbung (M.). — Farbreaktionen: Lellmann, Schleich, *B.* **22**, 1388. — $C_{16}H_{20}N_4 + 4HCl + 4H_2O$. Prismen (L., Sch.).

N.N'-Bis-[x-amino-2-methyl-phenyl]-piperazin $C_{18}H_{24}N_4 = (H_2N)(CH_3)C_6H_3\cdot NC_4H_8N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von N.N'-Bis-[x-nitro-2-methyl-phenyl]-piperazin mit Zinn und konz. Salzsäure in der Wärme (Bischoff, *B.* **25**, 2943). — Undeutliche Krystalle (aus Benzol). F: 195—196°. Leicht löslich in verd. Alkohol, Äther und Benzol.

N.N'-Bis-[x-amino-4-methyl-phenyl]-piperazin $C_{18}H_{24}N_4 = (H_2N)(CH_3)C_6H_3\cdot NC_4H_8N\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot NH_2$. *B.* Beim Erwärmen von N.N'-Bis-[x-nitro-4-methyl-phenyl]-piperazin mit Zinn und konz. Salzsäure (B., *B.* **25**, 2943). — Krystalle (aus Benzol). F: 193°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, schwer in Ligroin, kaltem Benzol, Äther, Eisessig und Chloroform. Oxydiert sich an der Luft. — Hydrochlorid. F: 288—292°. — Sulfat. F: 217—218°.

N.N'-Bis-[3.5-dibrom-2-amino-phenylglyoxyl]-piperazin $C_{20}H_{16}O_4N_4Br_4 = H_2N\cdot C_6H_2Br_2\cdot CO\cdot CO\cdot NC_4H_8N\cdot CO\cdot CO\cdot C_6H_2Br_2\cdot NH_2$. *B.* Aus 5.7-Dibrom-isatin und Piperazin (Liebermann, Krauss, *B.* **40**, 2512). — Gelb. Zersetzt sich bei 245°. Schwer löslich. Wird durch kalte konzentrierte Salzsäure in die Komponenten zerlegt.

N.N'-Dichlor-piperazin $C_4H_8N_2Cl_2 = ClNC_4H_8NCl$. *B.* Aus Piperazin und überschüssigem Natriumhypochlorit in wäßr. Lösung (Schmidt, Wichmann, *B.* **24**, 3244). — Säulen (aus Alkohol). Besitzt einen scharfen Geruch und reizt die Augen zu Tränen. F: 71°. Explodiert bei 80—85°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, sehr schwer in Wasser. Zersetzt sich bei der Einw. von Wasser oder konz. Salzsäure unter Bildung von salzsaurem Piperazin.

N.N'-Dibrom-piperazin $C_4H_8N_2Br_2 = BrNC_4H_8NBr$. *B.* Man gibt eine wäßr. Lösung von Piperazin zu einer kalten Lösung von unterbromiger Säure und behandelt das Reaktionsprodukt mit verd. Kalilauge oder wäßr. Piperazin-Lösung (Chattaway, Lewis, *Soc.* **87**, 953). — Gelbe Prismen (aus Chloroform + Petroläther). Explodiert bei 79—80° heftig. Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, schwer in Petroläther. — $C_4H_8N_2Br_2 + 2HOBr$. *B.* Bei der Einw. von unterbromiger Säure auf Piperazin oder auf N.N'-Dibrom-piperazin in Chloroform (Ch., L.). Gelbes, amorphes Pulver. Explodiert bei 72°. Zersetzt sich bei der Einw. von Lösungsmitteln.

N.N'-Dibenzolsulfonyl-piperazin $C_{16}H_{18}O_4N_2S_2 = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NC_4H_8N\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von 2 Mol Äthylenchlorid oder 2 Mol Äthylenbromid auf 2 Mol Benzolsulfamid in 4 Mol wäßrig-alkoholischer Alkalilauge (Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 70055; *Frdl.* **3**, 952). Beim Kochen von N.N'-Dibenzolsulfonyl-äthylendiamin (Bd. XI, S. 47) mit 1 Mol Äthylenchlorid oder Äthylenbromid in alkoholisch-wäßriger Alkalilauge (Chem. Fabr. Sch., D. R. P. 70055; Marckwald, v. Droste-Huelshoff, *B.* **31**, 3261). — Mikroskopische Krystalle (aus viel Eisessig). F: 282—283°; sehr schwer löslich in fast allen Lösungsmitteln (M., v. Dr.-H.). — Gibt beim Versetzen mit wasserfreier Salpetersäure N.N'-Dinitro-piperazin (van Dorp, *R.* **28**, 72).

N.N'-Dinitroso-piperazin $C_4H_8O_2N_4 = ON\cdot NC_4H_8N\cdot NO$. *B.* Beim Erwärmen von Piperazin mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung (Ladenburg, *B.* **24**, 2400; Chem. Fabr. Schering, D. R. P. 59222; *Frdl.* **3**, 947). — Hellgelbe Blättchen (aus Wasser). F: 158° (L.), 154° (Chem. Fabr. Sch.). Leicht löslich in heißem verdünntem Alkohol, schwer in kaltem Wasser und Äther (L.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und verd. Essigsäure N.N'-Diamino-piperazin (Schmidt, Wichmann, *B.* **24**, 3245).

N.N'-Dinitro-piperazin $C_4H_8O_4N_4 = O_2N\cdot NC_4H_8N\cdot NO_2$. *B.* Beim Versetzen von N.N'-Dibenzolsulfonyl-piperazin mit wasserfreier Salpetersäure (VAN DORP, *R.* **28**, 72). — Nadeln (aus Essigester). F: 215°. Leicht löslich in Aceton, schwer in Wasser, Benzol und Chloroform. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkpulver und 50%iger Essigsäure auf dem Wasserbad N.N'-Diamino-piperazin.

N.N'-Diamino-piperazin $C_4H_{12}N_4 = H_2N\cdot NC_4H_8N\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von N.N'-Dinitroso-piperazin mit Zinkstaub und verd. Essigsäure (SCHMIDT, WICHMANN, *B.* **24**, 3245). Beim Erwärmen von N.N'-Dinitro-piperazin mit Zinkstaub und 50%iger Essigsäure auf dem Wasserbad (VAN DORP, *R.* **28**, 73). — Nadeln (aus Alkohol-Äther). F: ca. 100°; Kp: 228°; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther (SCH., W.). — Reduziert FEHLINGsche Lösung und ammoniakalische Silbernitrat-Lösung beim Kochen (SCH., W.). — Gibt ein Dibenzoylderivat (amorph; unlöslich; bei 310° noch nicht schmelzend) und ein Dibenzalderivat (Blättchen; F: 205°) (SCH., W.). — $C_4H_{12}N_4 + 2HCl$. Gelbliche Nadeln. Unlöslich in konz. Salzsäure (SCH., W.). — Pikrat. Gelbe Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 196° (SCH., W.), bei 197° (v. D.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol (SCH., W.).

3. ***N.N'-Äthyliden-äthylendiamin, 2-Methyl-imidazolidin*** $C_4H_{10}N_2 =$ $\begin{matrix} H_2C\cdot NH \\ | \\ H_2C\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_3$.

1.3-Di-m-tolyl-2-methyl-imidazolidin $C_{18}H_{22}N_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3) \\ | \\ H_2C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3) \end{matrix}\!\!>\!CH\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Acetaldehyd auf N.N'-Di-m-tolyl-äthylendiamin (Bd. XII, S. 868) in Alkohol (SCHOLTZ, JAROSS, *B.* **34**, 1510). — Nadeln. F: 83°. Wird von Salzsäure unter Entwicklung von Acetaldehyd zersetzt.

4. ***Diäthylidendiamin*** $C_4H_{10}N_2 = HN\!<\!\begin{matrix} CH(CH_3) \\ CH(CH_3) \end{matrix}\!>\!NH$.

N-Äthyl-diäthylidendiamin $C_6H_{14}N_2 = HN\!<\!\begin{matrix} CH(CH_3) \\ CH(CH_3) \end{matrix}\!>\!N\cdot C_2H_5$. *B.* Aus N.N-Dichlor-äthylamin (Bd. IV, S. 127) und überschüssigem Äthylamin unter Kühlung mit Kältegemisch; man reinigt das Produkt durch Behandeln mit Aluminiumamalgam in feuchtem Äther (LIPPMANN, REGENSDORFER, *B.* **30**, 2054, 2381). — Flüssigkeit von campherähnlichem Geruch. Mischbar mit Wasser. — Reduziert Silber- und Quecksilbersalze zu Metall, Kaliumdichromat zu Chromoxyd, jedoch nicht FEHLINGsche Lösung. Wird von Salzsäure oder Oxalsäure unter Bildung von Acetaldehyd, Ammoniak und anderen Produkten gespalten.

Bis-[β.β.β-trichlor-äthyliden]-diamin, dimeres Chloralimid $C_4H_4N_2Cl_6 = HN\!<\!\begin{matrix} CH(CCl_3) \\ CH(CCl_3) \end{matrix}\!>\!NH$ (?). Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Eisessig bestimmt (R. SCHIFF, *G.* **21** I, 493). — *B.* Beim Erhitzen von Chloralhydrat mit Ammoniumacetat auf dem Wasserbad, neben anderen Produkten (SCH., *G.* **21** I, 491). — Krystalle (aus Alkohol). F: 97°.

5. Stammkerne $C_5H_{12}N_2$.

1. ***Äthylen-trimethylen-diamin*** $C_5H_{12}N_2 = HN\!<\!\begin{matrix} CH_2 \text{———} CH_2 \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!>\!NH$. *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von N.N'-Dibenzolsulfonyl-[äthylen-trimethylen-diamin] (S. 16) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150—160° (BLEIER, *B.* **32**, 1826). Beim Erhitzen von N.N'-Di-p-toluolsulfonyl-[äthylen-trimethylen-diamin] (S. 16) mit 25%iger Salzsäure auf 165° oder mit Chlorsulfonsäure auf 150° und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Alkalilauge (HOWARD, MARCKWALD, *B.* **32**, 2042). — Zerfließliche, ammoniakalisch riechende, blättrige Krystalle. F: 42° (H., M.). Kp: 168—170° (B.); Kp_{764}: 167° (H., M.). Schwer flüchtig mit Wasserdampf (H., M.). Sehr leicht löslich in Wasser mit alkal. Reaktion, löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer löslich in Äther (B.). — Salze: B. — $C_5H_{12}N_2 + 2HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Hygroskopisch. — $C_5H_{12}N_2 + 2HBr$. Blättchen (aus Alkohol). Schwach hygroskopisch. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_5H_{12}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$ (bei 110°). Hellgelber Niederschlag (aus Wasser). — $C_5H_{12}N_2 + 2HCl + 4HgCl_2$. Farblose Krystalle (aus Wasser). F: 243°. Löslich in heißem

Wasser. — $C_5H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Blättchen. F: 292° (Zers.). — Pikrat $C_5H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 265° (Zers.).

Äthylen - trimethylen - bis - piperidiniumhydroxyd[1]) $C_{15}H_{32}O_2N_2$ = $H_2C\left<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\right>\underset{HO}{N}\left<\begin{matrix}CH_2 \text{———} CH_2\\CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\right>\underset{OH}{N}\left<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\right>CH_2$. *B.* Das Dibromid entsteht bei der Einw. von Trimethylenbromid auf N.N′-Äthylen-di-piperidin (SCHOLTZ, *B.* **35**, 3052; ASCHAN, *Ph. Ch.* **46**, 305; vgl. MEISENHEIMER, STRATMANN, THEILACKER, *B.* **65** [1932], 419), weniger glatt bei längerem Erwärmen von N.N′-Trimethylen-di-piperidin mit Äthylenbromid auf dem Wasserbad (A.; vgl. M., S., TH.). — Dichlorid $C_{15}H_{30}N_2Cl_2$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (A.). — Dibromid $C_{15}H_{30}N_2Br_2$. Nadeln (aus Alkohol), die oberhalb 300° unter Zersetzung schmelzen (A.). Sublimierbar; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (SCH.). — Dijodid $C_{15}H_{30}N_2I_2$. Nadeln. F: 300° (Zers.) (A.). — $C_{15}H_{30}N_2Cl_2 + 2HgCl_2$. Nadeln. F: 189—192° (A.). — $C_{15}H_{30}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag (A.). — Salz der [d-Campher]-β-sulfonsäure $C_{35}H_{60}O_8N_2S_2$. Blättchen (aus Alkohol) (A.).

N.N′ - Dibenzoyl - [äthylen - trimethylen - diamin] $C_{19}H_{20}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot N\left<\begin{matrix}CH_2 \text{———} CH_2\\CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\right>N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von salzsaurem Äthylentrimethylen-diamin in wäßr. Lösung mit Benzoylchlorid und Natronlauge (BLEIER, *B.* **32**, 1828). — Wasserhaltige Blättchen (aus Wasser). F (wasserfrei): 108°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Ligroin, schwerer in Benzol, schwer in Wasser, fast unlöslich in Äther.

[Äthylen-trimethylen-diamin]-N-dithiocarbonsäure $C_6H_{12}N_2S_2$ = $HN\left<\begin{matrix}CH_2 \text{———} CH_2\\CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\right>N\cdot CS_2H$. *B.* Aus Äthylen-trimethylen-diamin und Schwefelkohlenstoff in Alkohol (ESCH, MARCKWALD, *B.* **33**, 761). — Krystalle. F: 233° (Zers.).

[Äthylen - trimethylen - diamin] - N.N′ - dicarbonsäure - diamid $C_7H_{14}O_2N_4$ = $H_2N\cdot CO\cdot N\left<\begin{matrix}CH_2 \text{———} CH_2\\CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\right>N\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Beim Abdampfen einer wäßr. Lösung von salzsaurem Äthylen-trimethylen-diamin mit Kaliumcyanat (ESCH, MARCKWALD, *B.* **33**, 761). — Tafeln (aus Wasser). F: 251°.

[Äthylen - trimethylen - diamin] - N.N′ - bis - thiocarbonsäureanilid $C_{19}H_{22}N_4S_2$ = $C_6H_5\cdot NH\cdot CS\cdot N\left<\begin{matrix}CH_2 \text{———} CH_2\\CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\right>N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Äthylen-trimethylen-diamin und Phenylsenföl in Alkohol (ESCH, MARCKWALD, *B.* **33**, 761). — Krystalle. Schmilzt unter Bräunung bei 216—217°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

N.N′-Dibenzolsulfonyl-[äthylen-trimethylen-diamin] $C_{17}H_{20}O_4N_2S_2$ = $C_6H_5\cdot SO_2\cdot N\left<\begin{matrix}CH_2 \text{———} CH_2\\CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\right>N\cdot SO_2\cdot C_6H_5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen einer alkoh. Lösung von Trimethylenbromid in eine Lösung von N.N′-Dibenzolsulfonyl-äthylendiamin in 16%iger Natronlauge und Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbad (BLEIER, *B.* **32**, 1826). — Blättchen (aus Alkohol, Eisessig oder Benzol). F: 148—149°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150—160° salzsaures Äthylen-trimethylen-diamin (S. 15).

N.N′-Di-p-toluolsulfonyl-[äthylen-trimethylen-diamin] $C_{19}H_{24}O_4N_2S_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot N\left<\begin{matrix}CH_2 \text{———} CH_2\\CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\right>N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Trimethylenbromid auf N.N′-Di-p-toluolsulfonyl-äthylendiamin in siedender alkoholischer Kalilauge (HOWARD, MARCKWALD, *B.* **32**, 2041). — Krystalle (aus Alkohol). F: 150—151°. Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. — Liefert beim Erhitzen mit 25%iger Salzsäure auf 165° salzsaures Äthylen-trimethylen-diamin (S. 15).

N.N′-Dinitroso-[äthylen-trimethylen-diamin] $C_5H_{10}O_2N_4$ = $ON\cdot N\left<\begin{matrix}CH_2 \text{———} CH_2\\CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}\right>N\cdot NO$. *B.* Beim Eintragen von Natriumnitrit in eine mit Salzsäure versetzte wäßrige Lösung von salzsaurem Äthylen-trimethylen-diamin und Erwärmen auf dem Wasserbad (BLEIER, *B.* **32**, 1828). — Hellgelbe Masse. F: 92°. Leicht löslich in Chloroform und Alkohol, löslich in Äther und Benzol, schwer löslich in Ligroin.

---

[1]) Die von ASCHAN, *Ph. Ch.* **46**, 305 angenommene Stereoisomerie bei den Salzen dieses Hydroxyds wird nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von MEISENHEIMER, STRATMANN, THEILACKER, *B.* **65** [1932], 418 widerlegt; vgl. a. FREUDENBERG, Stereochemie [Leipzig und Wien 1933], S. 1144.

N.N'-Bis-benzoldiazo-[äthylen-trimethylen-diamin] $C_{17}H_{20}N_6$ = $C_6H_5\cdot N:N\cdot N<{CH_2——CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2}>N\cdot N:N\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen einer Benzoldiazoniumsulfat-Lösung mit einer Lösung von salzsaurem Äthylen-trimethylen-diamin in 1n-Natronlauge (Esch, Marckwald, *B.* **33**, 761). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol oder Ligroin). F: 118°.

2. *Äthylen-propylen-diamin, 2-Methyl-hexahydropyrazin, 2-Methyl-piperazin* $C_5H_{12}N_2$ = $HN<{CH_2\cdot CH(CH_3) \atop CH_2——CH_2}>NH$. *B.* Bei der Reduktion von Methylpyrazin mit Natrium in Alkohol (Stoehr, *J. pr.* [2] **51**, 472). Beim Erhitzen von 1.4-Di-p-toluolsulfonyl-2-methyl-piperazin (s. u.) mit Salzsäure auf 160° oder mit Chlorsulfonsäure und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit starker Kalilauge (Esch, Marckwald, *B.* **33**, 763). — Blättchen. Besitzt den spezifischen Geruch der Piperazine; raucht an der Luft; zieht begierig Wasser und Kohlendioxyd an und zerfließt leicht (St.). F: 62° (Esch, M.). Kp_{763}: 155° bis 155,5° (korr.) (St.); $Kp_{758,1}$: 151° (Esch, M.). Leicht löslich in Wasser mit alkal. Reaktion; löst sich leicht in Alkohol, Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in Äther (St.). — $C_5H_{12}N_2 + 2HCl$ (bei 100°). Nadeln (aus Alkohol). F: 248—249°; sehr leicht löslich in Wasser (St.). — $C_5H_{12}N_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle. F: 220° (Zers.); ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol (Esch, M.). — $C_5H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 120°). Rote Prismen; verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen; schwer löslich in Wasser (St.). — Pikrat $C_5H_{12}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen; zersetzt sich bei 276—278°; sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol (St.).

1.4-Diphenyl-2-methyl-piperazin $C_{17}H_{20}N_2$ = $C_6H_5\cdot N<{CH_2\cdot CH(CH_3) \atop CH_2——CH_2}>N\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Diphenyl-propylendiamin mit Äthylenbromid in Gegenwart von wasserfreier Soda auf 150° (Trapesonzjanz, *B.* **25**, 3274). — Prismen (aus Äther). F: 100°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, heißem Alkohol und Äther, schwerer in Petroläther, unlöslich in Wasser. Löst sich in warmer konzentrierter Schwefelsäure.

1.4-Di-p-tolyl-2-methyl-piperazin $C_{19}H_{24}N_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot N<{CH_2\cdot CH(CH_3) \atop CH_2——CH_2}>N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Di-p-tolyl-propylendiamin mit Äthylenbromid in Gegenwart von wasserfreier Soda auf 150° (Trapesonzjanz, *B.* **25**, 3278). — Nadeln (aus Alkohol). F: 105°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer in Petroläther.

1.4-Dibenzoyl-2-methyl-piperazin $C_{19}H_{20}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot N<{CH_2\cdot CH(CH_3) \atop CH_2——CH_2}>N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln einer wäßr. Lösung von salzsaurem 2-Methyl-piperazin mit Benzoylchlorid und Natronlauge (Stoehr, *J. pr.* [2] **51**, 476). — Krystallisiert aus wäßr. Alkohol je nach dem Mischungsverhältnis von Alkohol und Wasser in wasserfreien oder 2 Mol Wasser enthaltenden Täfelchen. Die letzteren schmelzen schon bei Wasserbadtemperatur und verwittern über Schwefelsäure; die wasserfreien Täfelchen schmelzen bei 146—147°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther, schwer in Wasser. noch schwerer in Natronlauge.

2-Methyl-piperazin-dithiocarbonsäure-(1 oder 4) $C_6H_{12}N_2S_2$ = $HN<{CH_2\cdot CH(CH_3) \atop CH_2——CH_2}>N\cdot CS_2H$ oder $HS_2C\cdot N<{CH_2\cdot CH(CH_3) \atop CH_2——CH_2}>NH$. *B.* Aus 2-Methyl-piperazin und Schwefelkohlenstoff in Alkohol (Esch, Marckwald, *B.* **33**, 764). — Krystalle, F: 193—194° (Zers.). Schwer löslich.

1.4-Di-p-toluolsulfonyl-2-methyl-piperazin $C_{19}H_{24}O_4N_2S_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot N<{CH_2\cdot CH(CH_3) \atop CH_2——CH_2}>N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Äthylenbromid mit dem Natriumsalz des N.N'-Di-p-toluolsulfonyl-propylendiamins auf 130—140° (Esch, Marckwald, *B.* **33**, 763). — Krystalle (aus Alkohol). F: 174°. Leicht löslich in Aceton, ziemlich schwer in Alkohol.

1.4-Dinitroso-2-methyl-piperazin $C_5H_{10}O_2N_4$ = $ON\cdot N<{CH_2\cdot CH(CH_3) \atop CH_2——CH_2}>N\cdot NO$. *B.* Beim Versetzen einer wäßr. Lösung von salzsaurem 2-Methyl-piperazin mit Natriumnitrit und Salzsäure (Stoehr, *J. pr.* [2] **51**, 475). — Blättchen (aus Wasser). F: 71°. Löslich in Alkohol, schwerer in Äther, ziemlich schwer in Wasser.

3. ***3.5-Dimethyl-pyrazolidin*** $C_5H_{12}N_2$ = $\begin{array}{l}H_2C\text{———}CH\cdot CH_3\\ CH_3\cdot HC\cdot NH\cdot NH\end{array}$. *B.* Das schwefelsaure Salz entsteht bei der elektrolytischen Reduktion von Acetylaceton-dioxim in schwefelsaurer Lösung an einer Bleikathode bei 2—5° (TAFEL, PFEFFERMANN, *B.* **36**, 221). — Dünnflüssiges Öl von schwach ammoniakalischem Geruch. Erstarrt bei —6° bis —7°. $Kp_{12,5}$: 40° bis 41°; Kp_{746}: 141—143° (korr.). Reduziert Silber-Lösung und warme FEHLINGsche Lösung. Liefert mit Aceton eine additionelle Verbindung (s. u.). — Gibt mit Eisenchlorid einen braunen Niederschlag. Färbt Kupfersulfat-Lösung tiefblau bis violett; die Lösung entfärbt sich beim Kochen fast vollständig, wobei ein nicotinartiger Geruch auftritt. — $C_5H_{12}N_2 + 2HCl$. Zersetzt sich allmählich an der Luft. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $C_5H_{12}N_2 + H_2SO_4 + 2H_2O$. Prismen (aus Wasser). Löst sich bei Zimmertemperatur in ca. 3 Tln. Wasser. — Pikrat $C_5H_{12}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 129—130° (Zers.). — Verbindung mit Aceton $C_5H_{12}N_2 + C_3H_6O$. Nadeln. F: 68—69°. Leicht flüchtig. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwerer in Petroläther.

1.2-Dibenzoyl-3.5-dimethyl-pyrazolidin $C_{19}H_{20}O_2N_2$ = $\begin{array}{l}H_2C\text{————————}CH\cdot CH_3\\ CH_3\cdot HC\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot N\cdot CO\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* Beim Schütteln einer wäßr. Lösung von 3.5-Dimethyl-pyrazolidin mit Benzoylchlorid und Alkalilauge (T., PF., *B.* **36**, 223). — Prismen (aus Alkohol). F: 204,5° (unkorr.). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

6. Stammkerne $C_6H_{14}N_2$.

1. ***Bis-trimethylen-diamin*** $C_6H_{14}N_2$ = $HN{<}\begin{array}{l}CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\end{array}{>}NH$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Di-p-toluolsulfonyl-[bis-trimethylen-diamin] (S. 19) mit 25%iger Salzsäure auf 180° (HOWARD, MARCKWALD, *B.* **32**, 2039). — Krystallmasse. F: 14—15°. Kp: 186° bis 188°. Raucht an der Luft und riecht schwach ammoniakalisch. — $C_6H_{14}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Zersetzt sich bei 216°. Sehr schwer löslich in Wasser. — $C_6H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. F: 259° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. — Pikrat $C_6H_{14}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 226° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser.

N.N'-Dimethyl-[bis-trimethylen-diamin]-bis-hydroxymethylat $C_{10}H_{26}O_2N_2$ = $(HO)(CH_3)_2N{<}\begin{array}{l}CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\end{array}{>}N(CH_3)_2\cdot OH$. — Dichlorid $C_{10}H_{24}N_2Cl_2$. *B.* Aus Dimethyl-[γ-chlor-propyl]-amin beim Aufbewahren für sich, schneller beim Erhitzen seiner wäßr. Lösung (KNORR, ROTH, *B.* **39**, 1425). Hygroskopisch; leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (K., R.). Wird aus wäßr. Lösung durch Alkali gefällt (K., R.). Beim Kochen mit Kalilauge (1:1) entstehen Dimethylamin, Dimethylallylamin, N.N.N'.N'-Tetramethyltrimethylendiamin und Diisopropenyläther(?) (K., R.; vgl. v. BRAUN, *A.* **386** [1911], 297, 303). — $C_{10}H_{24}N_2Cl_2 + 2AuCl_3$. F: 247—248° (Zers.); unlöslich in Wasser (K., R.). — $C_{10}H_{24}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Zersetzt sich bei 275—276°; unlöslich in Wasser (K., R.).

Bis-trimethylen-bis-piperidiniumhydroxyd $C_{16}H_{34}O_2N_2$ = $H_2C{<}\begin{array}{l}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{array}{>}\underset{HO}{N}{<}\begin{array}{l}CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\end{array}{>}\underset{OH}{N}{<}\begin{array}{l}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{array}{>}CH_2$. *B.* Das Dibromid entsteht durch 24-stdg. Einw. von Trimethylendibromid auf α.γ-Dipiperidino-propan bei Zimmertemperatur (SCHOLTZ, *B.* **35**, 3053). — Dibromid. Flocken (aus Alkohol durch Äther). Leicht sublimierbar. Sehr hygroskopisch. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther. — $C_{16}H_{32}N_2Cl_2 + 2AuCl_3$. F: 214°. Sehr schwer löslich in Wasser. — $C_{16}H_{32}N_2Cl_2 + PtCl_4$. F: 259°. Sehr schwer löslich in Wasser.

Eine Verbindung, der vielleicht die Konstitution von Bis-trimethylen-bis-piperidiniumhydroxyd zuzuschreiben ist (HÖRLEIN, KNEISEL, *B.* **39**, 1430, 2882 Anm.; vgl. dagegen GABRIEL, COLMAN, *B.* **39**, 2875, 2882; **40**, 424[1])), entsteht durch Erhitzen von N-[γ-Brom-propyl]-piperidin auf 100° (GABRIEL, STELZNER, *B.* **29**, 2389) oder durch Kochen von N-[γ-Chlor-propyl]-piperidin in verd. Alkohol (HÖRLEIN, KNEISEL, *B.* **39**, 1432) oder in Wasser (GABRIEL, COLMAN, *B.* **39**, 2879) bis zum Verschwinden der alkal. Reaktion und Schütteln der erhaltenen Salze mit feuchtem Silberoxyd (G., C., *B.* **39**, 2883, 2884 Anm.). — Krystallinische Masse. Sehr hygroskopisch; unlöslich in Äther (G., C., *B.* **39**, 2884). — Die freie Base wandelt sich beim Eindampfen der wäßr. Lösung, selbst im Vakuum bei 50°, in Bis-[γ-piperidino-propyl]-äther (Bd. XX, S. 28) um (G., C., *B.* **39**, 2884). Das Chlorid gibt beim Eindampfen

---

[1]) Vgl. ferner die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von DUNLOP, *Soc.* **101**, 1999, 2000; v. BRAUN, *A.* **386**, 297; v. BRAUN, GOLL, *B.* **60**, 339.

in wäßr. Lösung N-[γ-Chlor-propyl]-piperidin (G., C., *B.* **39**, 2879). Das Chlorid bleibt nach HÖRLEIN, KNEISEL, *B.* **39**, 1433 beim Eindampfen mit konz. Salzsäure im wesentlichen unverändert; nach G., ST., *B.* **29**, 2391; G., C., *B.* **39**, 2876 wird es in salzsaures N-[γ-Chlor-propyl]-piperidin übergeführt. Beim Eindampfen mit konz. Bromwasserstoffsäure geht das Chlorid (G., ST., *B.* **29**, 2391) bezw. Bromid (H., KN., *B.* **39**, 1433) in bromwasserstoffsaures N-[γ-Brom-propyl]-piperidin über. HÖRLEIN, KNEISEL, *B.* **39**, 1433 erhielten bei der Destillation des Chlorids mit 60—70%iger Kalilauge α.γ-Dipiperidino-propan, N-Allyl-piperidin, Piperidin und geringe Mengen Diisopropenyläther(?) (Bd. I, S. 435) (vgl. v. BRAUN, *A.* **386** [1911], 303). Nach GABRIEL, COLMAN, *B.* **39**, 2880; **40**, 424, 426 entstehen bei der Destillation des Chlorids mit 50%iger Kalilauge Bis-[γ-piperidino-propyl]-äther, γ-Piperidino-propylalkohol und N-[γ-Chlor-propyl]-piperidin. — Chlorid. Blättrige Krystalle. Sehr hygroskopisch (H., KN.; G., C., *B.* **39**, 2880). — Bromid. Krystalle. Sehr hygroskopisch; sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther (G., ST.). — $C_{16}H_{32}N_2Cl_2 + 2AuCl_3$. Hellgelbe Stäbchen oder Nädelchen. F: 220° (G., ST.), 222—223° (H., KN.). Sehr schwer löslich in Wasser (G., ST.; H., KN.). — $C_{16}H_{32}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Bräunlichgelbe Krystalle. F: 185—187° (G., ST.), 206° (H., KN.). Ziemlich leicht löslich in Wasser (G., ST.). — Pikrat $C_{16}H_{32}N_2[O\cdot C_6H_2(NO_2)_3]_2$. Goldgelbe Nadeln. F: 239—240° (Schwärzung) (G., ST.), 241° (H., KN.).

N.N'-Dibenzoyl-[bis-trimethylen-diamin] $C_{20}H_{22}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot N{<}{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2}{>}N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Bis-trimethylen-diamin und Benzoylchlorid in Natronlauge (HOWARD, MARCKWALD, *B.* **32**, 2040). — Krystalle. F: 184°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Benzol.

N.N'-Di-p-toluolsulfonyl-[bis-trimethylen-diamin] $C_{20}H_{26}O_4N_2S_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot SO_2\cdot N{<}{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2}{>}N\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch bestimmt (MARCKWALD, v. DROSTE-HUELSHOFF, *B.* **31**, 3265). — *B.* Entsteht neben N-p-Toluolsulfonyl-trimethylenimin (Bd. XX, S. 3) beim Kochen von Trimethylenbromid mit p-Toluolsulfamid und 16%iger Kalilauge (M., v. D.-H.). Neben anderen Produkten bei der Einw. der Dinatriumverbindung des N.N'-Di-p-toluolsulfonyl-trimethylendiamins auf Trimethylenbromid (HOWARD, M., *B.* **32**, 2038). — Blätter (aus absol. Alkohol). F: 215°; sehr schwer löslich oder unlöslich in allen Lösungsmitteln (M., v. D.-H.). — Beim Erhitzen mit 25%iger Salzsäure auf 180° wird Bis-trimethylen-diamin (S. 18) abgespalten (H., M.).

2. ***3.6-Dimethyl-hexahydropyridazin*** $C_6H_{14}N_2$ = ${H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot NH \atop H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot NH}$. *B.* Bei der Reduktion von 3.6-Dimethyl-pyridazin (S. 94) mit Natrium und siedendem Alkohol (PAAL, KOCH, *B.* **37**, 4386). — Öl von unangenehmem piperidinartigem Geruch. Kp: 180°. Mit Wasserdampf flüchtig. Löslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Färbt sich an der Luft langsam dunkel. Reduziert Gold-, Quecksilber- und Platinsalze. — $C_6H_{14}N_2 + HCl$. Prismen (aus wenig Alkohol + Äther). F: 164°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

3. ***N.N'-Propyliden-trimethylendiamin, 2-Äthyl-hexahydropyrimidin*** $C_6H_{14}N_2 = H_2C{<}{CH_2\cdot NH \atop CH_2\cdot NH}{>}CH\cdot C_2H_5$.

1.3-Di-p-tolyl-2-äthyl-hexahydropyrimidin $C_{20}H_{26}N_2$ = $H_2C{<}{CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3) \atop CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)}{>}CH\cdot C_2H_5$. *B.* Bei Einw. von Propionaldehyd auf N.N'-Di-p-tolyl-trimethylendiamin (Bd. XII, S. 977) in Alkohol (SCHOLTZ, JAROSS, *B.* **34**, 1511). — Pulver (aus Äther + Alkohol). F: 98°. Leicht löslich in Äther und Benzol, sehr schwer in Alkohol.

4. ***2.5-Dimethyl-hexahydropyrazin, 2.5-Dimethyl-piperazin*** $C_6H_{14}N_2$ = $HN{<}{CH_2\cdot CH(CH_3) \atop CH(CH_3)\cdot CH_2}{>}NH$.

a) ***trans-2.5-Dimethyl-piperazin, α-2.5-Dimethyl-piperazin*** $C_6H_{14}N_2$ = $HN{<}{CH_2\cdot CH(CH_3) \atop CH(CH_3)\cdot CH_2}{>}NH$. Zur Konfiguration vgl. STOEHR, *J. pr.* [2] **47**, 514; FEIST, *B.*

30, 1982; POPE, READ, *Soc.* **105** [1914], 220, 246. — *B.* Neben wenig cis-2.5-Dimethyl-piperazin (S. 21) bei der Reduktion von 2.5-Dimethyl-pyrazin (S. 96) mit Natrium und Alkohol (ST., *J. pr.* [2] **47**, 494, 508); man trennt die beiden Isomeren durch fraktionierte Krystallisation der salzsauren Salze aus absol. Alkohol (ST., *J. pr.* [2] **55**, 52). Bei der Reduktion von 3.6-Dioxo-2.5-dimethyl-piperazin (Syst. No. 3587) mit Natrium in Alkohol (HOYER, *H.* **34**, 350). — Tafeln oder Prismen (aus Benzol oder Chloroform) von schwach bitterem Geschmack (ST., *J. pr.* [2] **47**, 494) und schwachem ammoniakalischem Geruch (ST., *J. pr.* [2] **47**, 492). Monoklin prismatisch (FOCK, *J. pr.* [2] **55**, 53; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 841). F: 117° (BAMBERGER, EINHORN, *B.* **30**, 227), 118—119°; Kp_{760}: 162° (ST., *J. pr.* [2] **55**, 52). Sublimiert schon bei Zimmertemperatur (ST., *J. pr.* [2] **47**, 494). Aus sehr konzentrierter wäßriger Lösung mit Wasserdampf flüchtig (B., EI.). Äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol (ST., *J. pr.* [2] **47**, 494), schwer löslich in Äther und kaltem Ligroin (B., EI.). Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch; zieht aus der Luft begierig Kohlendioxyd an (ST., *J. pr.* [2] **47**, 494). — Bei längerem Stehenlassen des salpetersauren Salzes mit Acetanhydrid (FEIST) oder beim Behandeln des Hydrochlorids mit Natriumnitrit und Salzsäure (ST., *J. pr.* [2] **47**, 504) bildet sich 1.4-Dinitroso-trans-2.5-dimethyl-piperazin (S. 21). Beim Erhitzen mit Diphenylcarbonat in Alkohol entsteht unter Abspaltung von Kohlendioxyd das Salz $C_6H_{14}N_2 + 2C_6H_5 \cdot OH$ (s. u.); analog verläuft die Reaktion mit den Kohlensäureestern anderer Phenole (CAZENEUVE, MOREAU, *C. r.* **126**, 1573; *Bl.* [3] **19**, 618). — $C_6H_{14}N_2 + 2HCl$. Prismen (aus Wasser). Monoklin (FISCHER, *J. pr.* [2] **47**, 496; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 842). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen fast unzersetzt (ST., *J. pr.* [2] **47**, 496). 1 Tl. löst sich in 1,1 Tln. kaltem Wasser; 1 l absol. Alkohol löst bei Siedehitze 4—5 g (ST., *J. pr.* [2] **55**, 54). — $C_6H_{14}N_2 + 2HBr$. Tafeln (aus Wasser). Monoklin prismatisch (FOCK, *J. pr.* [2] **47**, 497; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 842). Schmilzt noch nicht bei 290°; sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol (ST., *J. pr.* [2] **47**, 496). — $C_6H_{14}N_2 + H_2SO_4 + H_2O$. Prismen (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Alkohol (ST., *J. pr.* [2] **47**, 497). — $C_6H_{14}N_2 + H_2Cr_2O_7$. Rote Tafeln oder Prismen (aus Wasser). Triklin (FOCK, *J. pr.* [2] **47**, 498). Verpufft bei 140—141°, ohne zu schmelzen; färbt sich beim Aufbewahren allmählich dunkel; leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser (ST., *J. pr.* [2] **47**, 498). — $3C_6H_{14}N_2 + 2H_3PO_4$(?). Wasserhaltige Krystalle (aus Wasser), die an der Luft verwittern (ST., *J. pr.* [2] **47**, 498). — $C_6H_{14}N_2 + 2H_3PO_4$. Nadeln oder Prismen. Triklin pinakoidal (FOCK, *J. pr.* [2] **47**, 499; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 844). Schmilzt noch nicht bei 290° (ST., *J. pr.* [2] **47**, 499). — $C_6H_{14}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Krystalle. Zersetzt sich oberhalb 200°; schwer löslich in Wasser (ST., *J. pr.* [2] **47**, 502). — $C_6H_{14}N_2 + 2HCl + 4HgCl_2$. Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Monoklin sphenoidisch (FOCK, *J. pr.* [2] **47**, 503; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 843). F: 235—236° (Zers.); leicht löslich in heißem Wasser (ST., *J. pr.* [2] **47**, 503). — $C_6H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 270° (ST., *J. pr.* [2] **47**, 501). — $C_6H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Rotgelbe Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol (ST., *J. pr.* [2] **47**, 501). — $C_6H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Dunkelrotgelbe Prismen oder Nadeln (ST., *J. pr.* [2] **47**, 502). — Salz des Phenols $C_6H_{14}N_2 + 2C_6H_6O$. Monokline oder trikline Krystalle (aus Äther); F: 86°; löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und heißem Glycerin (CAZENEUVE, MOREAU, *C. r.* **126**, 1574; *Bl.* [3] **19**, 619). — **Pikrat** $C_6H_{14}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$ (bei 100°). Gelbe Nadeln; zersetzt sich bei höherer Temperatur; sehr schwer löslich in Wasser, noch schwerer in Alkohol (ST., *J. pr.* [2] **47**, 504). — Salz des α-Naphthols $C_6H_{14}N_2 + 2C_{10}H_8O$. Krystalle (aus Alkohol). F: 147°; löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Äther und Benzol (C., M.). — Salz des β-Naphthols $C_6H_{14}N_2 + 2C_{10}H_8O$. Krystalle (aus Äther). F: 93°; löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (C., M.). — Salz des Guajacols $C_6H_{14}N_2 + 2C_7H_8O_2$. Nadeln. F: 66—67°; löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, leicht löslich in Chloroform (C., M.). — Salz der d-Weinsäure $C_6H_{14}N_2 + C_4H_6O_6 + 3H_2O$. Tafeln oder Prismen (aus Wasser). Monoklin sphenoidisch (FOCK, *J. pr.* [2] **47**, 500; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 845). Schmilzt wasserfrei bei 242—243° (ST., *J. pr.* [2] **47**, 500). Findet unter dem Namen „Lycetol" bei harnsaurer Diathese therapeutische Anwendung (ST., *J. pr.* [2] **55**, 51, 52, 59; FRIEDLAENDER, *Frdl.* **3**, 948, Anm. zu Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 59222).

1.4-Dibenzoyl-trans-2.5-dimethyl-piperazin $C_{20}H_{22}O_2N_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot N < \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CH(CH_3)}{CH(CH_3) \cdot CH_2} > N \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Schütteln von salzsaurem trans-2.5-Dimethyl-piperazin mit Benzoylchlorid und Natronlauge (STOEHR, *J. pr.* [2] **47**, 505). — Tafeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (FISCHER, *J. pr.* [2] **47**, 505; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 847). F: 224—225° (BAMBERGER, EINHORN, *B.* **30**, 226), 225° (ST.), 227—228° (HOYER, *H.* **34**, 351). Schwer löslich in Wasser und Alkohol (ST.).

[trans - 2.5 - Dimethyl - piperazin] - bis - dithiocarbonsäure - (1.4) $C_8H_{14}N_2S_4$ = $HS_2C \cdot N < \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CH(CH_3)}{CH(CH_3) \cdot CH_2} > N \cdot CS_2H$. *B.* Aus trans-2.5-Dimethyl-piperazin und Schwefel-

kohlenstoff in alkoh. Lösung (FEIST, *B.* 30, 1982). — Pulveriger Niederschlag. F: 205°. Sublimierbar. — Spaltet beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Alkohol nur spurenweise Schwefelwasserstoff ab.

1.4-Dinitroso-trans-2.5-dimethyl-piperazin $C_6H_{12}O_2N_4$ = $ON\cdot N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{>}N\cdot NO$. *B.* Beim Behandeln von salzsaurem trans-2.5-Dimethyl-piperazin mit Natriumnitrit und Salzsäure (STOEHR, *J. pr.* [2] 47, 504). Beim Stehenlassen von salpetersaurem trans-2.5-Dimethyl-piperazin mit Acetanhydrid (FEIST, *B.* 30, 1983). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 172° (ST.; HOYER, *H.* 34, 351), 172,5° (BAMBERGER, EINHORN, *B.* 30, 227), 173° (F.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Alkohol und in Chloroform, schwerer in Äther (ST.).

1.4-Diamino-trans-2.5-dimethyl-piperazin $C_6H_{16}N_4$ = $H_2N\cdot N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{>}N\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von 1.4-Dinitroso-trans-2.5-dimethyl-piperazin mit Zinkstaub und Eisessig (STOEHR, *J. pr.* [2] 47, 507). — Sublimiert in Nädeln oder Prismen, die bei 110—111° schmelzen. Krystallisiert aus Alkohol in wasserhaltigen Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Benzol und Chloroform, ziemlich schwer löslich in absol. Alkohol, schwerer in Äther. — Reduziert FEHLINGsche Lösung. — $C_6H_{16}N_4+2HCl$. Krystalle (aus Wasser). F: 225° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol. — Pikrat. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

b) ***cis-2.5-Dimethyl-piperazin, β-2.5-Dimethyl-piperazin*** $C_6H_{14}N_2$ = $HN{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{>}NH$. Zur Konfiguration vgl. STOEHR, *J. pr.* [2] 47, 514; KIPPING, POPE, *Soc.* 1926, 1077. — *B.* s. S. 20 bei trans-2.5-Dimethyl-piperazin. — Tafeln oder Prismen (aus Chloroform). Rhombisch bipyramidal (FOCK, *J. pr.* [2] 55, 54; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 841). F: 114—115°; sublimierbar; Kp_{760}: 162° (korr.) (ST., *J. pr.* [2] 55, 53, 54). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwerer in Benzol, sehr schwer in Äther (ST., *J. pr.* [2] 55, 53). Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch; zieht aus der Luft Kohlendioxyd an (ST., *J. pr.* [2] 55, 53). — $C_6H_{14}N_2+2HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Zerfließt an der Luft (ST., *J. pr.* [2] 55, 55). — $C_6H_{14}N_2+2HCl+H_2O$. Nadeln oder Blätter (aus Wasser). 1 Tl. löst sich in 0,7 Tln. kaltem Wasser; 1 l absol. Alkohol löst bei Siedehitze 27—30 g, in der Kälte 5 g Salz (ST., *J. pr.* [2] 55, 54, 55). — $C_6H_{14}N_2+2HBr+H_2O$. Prismen. Rhombisch bipyramidal (FOCK, *J. pr.* [2] 55, 56; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 842). Das bei 110—120° entwässerte Salz schmilzt bei 287—288° unter Zersetzung; 1 Tl. löst sich in 0,7 Tln. kaltem Wasser (ST., *J. pr.* [2] 55, 56). — $C_6H_{14}N_2+H_2SO_4+H_2O$. Tafeln (aus Wasser), Prismen (aus verd. Alkohol). Sehr schwer löslich in Alkohol; 1 g löst sich in etwa 0,5 g Wasser (ST., *J. pr.* [2] 55, 57). — $C_6H_{14}N_2+H_2Cr_2O_7$. Tafeln. Monoklin prismatisch (FOCK, *J. pr.* [2] 55, 58; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 844). Verpufft bei 140—141°, ohne zu schmelzen (ST., *J. pr.* [2] 55, 57). — $C_6H_{14}N_2+2H_3PO_4+H_2O$. Prismen (aus Wasser). Triklin pinakoidal (FOCK, *J. pr.* [2] 55, 59; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 844). 1 g löst sich in 1 g Wasser (ST., *J. pr.* [2] 55, 58). — $C_6H_{14}N_2+2HCl+2AuCl_3+3H_2O$. Rotgelbe Tafeln. Triklin (asymmetrisch?) (FOCK, *J. pr.* [2] 47, 512; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 843). Leicht löslich in Wasser (ST., *J. pr.* [2] 47, 511). — $C_6H_{14}N_2+2HCl+5HgCl_2$ (ST., *J. pr.* [2] 47, 512). — $C_6H_{14}N_2+2HCl+PtCl_4$. Hellgelbe Tafeln (aus Wasser) (ST., *J. pr.* [2] 47, 511). — Pikrat $C_6H_{14}N_2+2C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser; in heißem Wasser leichter löslich als das Pikrat des trans-2.5-Dimethyl-piperazins (ST., *J. pr.* [2] 55, 60). — Salz der d-Weinsäure $C_6H_{14}N_2+C_4H_6O_6+1^1/_2H_2O$. Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Schmilzt krystallwasserfrei bei 222—223° unter Zersetzung; 1 Tl. löst sich in 1,5 Tln. kaltem Wasser (ST., *J. pr.* [2] 55, 59).

1.4-Dibenzoyl-cis-2.5-dimethyl-piperazin $C_{20}H_{22}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot CO\cdot N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{>}N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Analog 1.4-Dibenzoyl-trans-2.5-dimethyl-piperazin (ST., *J. pr.* [2] 55, 60). — Prismen oder Tafeln mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). Monoklin prismatisch (FOCK, *J. pr.* [2] 55, 61; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 847). Schmilzt wasserfrei bei 147—148°. Leichter löslich in Alkohol als die entsprechende trans-Verbindung.

1.4-Dinitroso-cis-2.5-dimethyl-piperazin $C_6H_{12}O_2N_4$ = $ON\cdot N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{>}N\cdot NO$. Blätter (aus Wasser). F: 95—96°; schwer löslich in Wasser, äußerst leicht in Alkohol (STOEHR, *J. pr.* [2] 47, 513).

c) ***Derivat des 2.5-Dimethyl-piperazins*** $C_6H_{14}N_2$ = $HN{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(CH_3)}{CH(CH_3)\cdot CH_2}{>}NH$ ***von unbekannter sterischer Zugehörigkeit.***

1.4-Dibenzyl-2.5-dimethyl-piperazin $C_{20}H_{26}N_2$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \cdot CH(CH_3)}{CH(CH_3) \cdot CH_2}>N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von bromwasserstoffsaurem [β-Brom-propyl]-benzylamin mit Kalilauge (Uedinck, *B.* **32**, 972). — Tafeln (aus Äther). F: 105—106°. — Hydrobromid. Nadeln.

5. ***N.N'-Isobutyliden-äthylendiamin, 2-Isopropyl-imidazolidin*** $C_6H_{14}N_2$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C \cdot NH}{H_2C \cdot NH}>CH \cdot CH(CH_3)_2$.

1.3-Diphenyl-2-isopropyl-imidazolidin $C_{18}H_{22}N_2$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C \cdot N(C_6H_5)}{H_2C \cdot N(C_6H_5)}>CH \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Isobutyraldehyd mit N.N'-Diphenyl-äthylendiamin auf dem Wasserbad (Moos, *B.* **20**, 734). — Nadeln (aus Alkohol). F: 95°. Ziemlich leicht löslich in absol. Alkohol, leicht in Äther, Ligroin und Benzol. — Wird beim Erwärmen mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure in Isobutyraldehyd und N.N'-Diphenyl-äthylendiamin gespalten.

7. 2.3.5-Trimethyl-hexahydropyrazin, 2.3.5-Trimethyl-piperazin

$C_7H_{16}N_2$ = $HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3) \cdot CH(CH_3)}{CH(CH_3)\text{——}CH_2}>NH$.

a) ***Feste Form, α-Form*** $C_7H_{16}N_2$ = $HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3) \cdot CH(CH_3)}{CH(CH_3)\text{——}CH_2}>NH$. *B.* Neben der β-Form (s. u.) bei der Reduktion von 2.3.5-Trimethyl-pyrazin (S. 97) mit Natrium und Alkohol; man trennt die beiden Isomeren durch fraktionierte Krystallisation der salzsauren Salze aus absol. Alkohol (Stoehr, Brandes, *J. pr.* [2] **55**, 61). — Prismen. Kp_{758}: 169—169,5° (korr.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. — $C_7H_{16}N_2 + 2HCl$. Tafeln (aus Wasser). Monoklin (Fock, *J. pr.* [2] **55**, 64). Unzersetzt sublimierbar. Zersetzt sich oberhalb 270°. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absol. Alkohol. Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch. Zieht aus der Luft Kohlendioxyd an. — $C_7H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangerote Tafeln und Prismen (aus Wasser). — Pikrat $C_7H_{16}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 278—279°. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

1.4-Dibenzoylderivat $C_{21}H_{24}O_2N_2$ = $C_6H_5 \cdot CO \cdot N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3) \cdot CH(CH_3)}{CH(CH_3)\text{——}CH_2}>N \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem salzsauren Salz der festen Form des 2.3.5-Trimethyl-piperazins beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (St., B., *J. pr.* [2] **55**, 65). — Tafeln (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (Fock, *J. pr.* [2] **55**, 66; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 848). F: 190°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

1.4-Dinitrosoderivat $C_7H_{14}O_2N_4$ = $ON \cdot N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3) \cdot CH(CH_3)}{CH(CH_3)\text{——}CH_2}>N \cdot NO$. *B.* Beim Erhitzen des salzsauren Salzes von festem 2.3.5-Trimethyl-piperazin mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure (St., B., *J. pr.* [2] **55**, 66). — Blätter (aus Alkohol). F: 95—96°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform.

b) ***Flüssige Form, β-Form*** $C_7H_{16}N_2$ = $HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3) \cdot CH(CH_3)}{CH(CH_3)\text{——}CH_2}>NH$. *B.* s. o. bei der α-Form. — Öl. Kp_{763}: 174—175° (korr.); leicht löslich in Wasser (St., B., *J. pr.* [2] **55**, 67). Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch; zieht aus der Luft Kohlendioxyd an. — Hydrochlorid. Zerfließliche Krystallmasse. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. — $C_7H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Rötlichgelbe Tafeln oder Prismen. — Pikrat. F: 246° (Zers.). Schwer löslich in Wasser.

8. Stammkerne $C_8H_{18}N_2$.

1. ***2-Methyl-3-propyl-hexahydropyrazin, 2-Methyl-3-propyl-piperazin*** $C_8H_{18}N_2$ = $HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3)}{CH_2\text{————————}CH_2}>NH$.

a) α-Form. *B.* Entsteht neben der β-Form (S. 23) bei der Einw. von Hexandion-(2.3) auf Äthylendiamin und nachfolgender Behandlung des entstandenen Produkts mit Natrium und Alkohol; man trennt die beiden Isomeren durch fraktionierte Krystallisation ihrer salzsauren Salze aus absol. Alkohol; das salzsaure Salz der α-Form ist in Alkohol sehr schwer

löslich, das der β-Form sehr leicht löslich (BRAUNMÜLLER, Dissertation [Kiel 1899], S. 49, 52, 53, 59). — $C_7H_{16}N_2 + 2HCl$. Krystalle (aus Wasser). Monoklin; sublimiert unzersetzt (FOCK, B., *Z. Kr.* **35**, 406).

b) *β*-Form. *B.* s. S. 22 bei der α-Form. — $C_7H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelblichrote Krystalle (aus verd. Salzsäure). Monoklin prismatisch (F., B., *Z. Kr.* **35**, 405; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 846).

2. ***2.5-Dimethyl-3-äthyl-hexahydropyrazin, 2.5-Dimethyl-3-äthyl-piperazin*** $C_8H_{18}N_2 = HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_2H_5)\cdot CH(CH_3)}{CH(CH_3)\text{———}CH_2}>NH$.

a) ***Feste Form, α-Form.*** *B.* Neben der β-Form (s. u.) bei der Reduktion von 2.5-Dimethyl-3-äthyl-pyrazin (S. 99) mit Natrium und Alkohol (STOEHR, *J. pr.* [2] **47**, 519); man trennt die beiden Isomeren durch fraktionierte Krystallisation der salzsauren Salze aus absol. Alkohol (ST., DETERT, *J. pr.* [2] **55**, 69). — Krystallmasse. Die zweimal über Natrium destillierte (noch nicht ganz wasserfreie) Base siedet bei 176° (korr.) (ST., D.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Chloroform, löslich in Äther (ST., D.). Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch; zieht aus der Luft Kohlendioxyd an (ST., D.). — $C_8H_{18}N_2 + 2HCl$. Krystalle (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (ST.). Bleibt beim Aufbewahren an der Luft unverändert (ST., D.). — $C_8H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Gelblichrote Krystalle (aus Wasser). Monoklin (domatisch?) (FOCK, *J. pr.* [2] **47**, 521; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 846). Sehr leicht löslich in heißem Wasser (ST.). — Pikrat $C_8H_{18}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln oder Blätter (aus heißem Wasser). Färbt sich oberhalb 200° dunkler (ST.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (ST.).

1.4-Dibenzoylderivat $C_{22}H_{26}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_2H_5)\cdot CH(CH_3)}{CH(CH_3)\text{———}CH_2}>N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Behandeln des salzsauren Salzes des festen 2.5-Dimethyl-3-äthyl-piperazins mit Benzoylchlorid und Natronlauge (ST., D., *J. pr.* [2] **55**, 71). — Tafeln (aus Alkohol). F: 169°. Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

1.4-Dinitrosoderivat $C_8H_{16}O_2N_4 = ON\cdot N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_2H_5)\cdot CH(CH_3)}{CH(CH_3)\text{———}CH_2}>N\cdot NO$. *B.* Aus dem salzsauren Salz des festen 2.5-Dimethyl-3-äthyl-piperazins beim Behandeln mit Natriumnitrit und Salzsäure (ST., *J. pr.* [2] **47**, 522). — Nadeln (aus Wasser). F: 92°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

b) ***Flüssige Form, β-Form.*** *B.* s. o. bei der α-Form. — Öl. Die nicht ganz wasserfreie Base siedet bei 185—186° (ST., D., *J. pr.* [2] **55**, 71). Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch; zieht aus der Luft Kohlendioxyd an. — Hydrochlorid. Zerfließliche Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in absol. Alkohol. — $C_8H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbe Tafeln oder Blätter (aus Wasser). — Pikrat $C_8H_{18}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle. F: 250° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

3. ***2.3.5.6-Tetramethyl-hexahydropyrazin, 2.3.5.6-Tetramethyl-piperazin*** $C_8H_{18}N_2 = HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)}{CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)}>NH$.

a) ***Feste Form, α-Form.*** *B.* Neben der β-Form (s. u.) bei der Reduktion von 2.3.5.6-Tetramethyl-pyrazin (S. 99) mit Natrium und Alkohol; man trennt die beiden Isomeren durch fraktionierte Krystallisation der salzsauren Salze aus absol. Alkohol (STOEHR, BRANDES, *J. pr.* [2] **55**, 74; vgl. WOLFF, *B.* **26**, 724). — Nadeln. F: 37°; Kp_{762}: 177° (korr.); leicht löslich in Chloroform (ST., B.). Krystallisiert mit $2H_2O$ in Nadeln vom Schmelzpunkt 84° (W.). Leicht löslich in Wasser mit stark alkalischer Reaktion (W.). — Hydrochlorid. Wasserhaltige Tafeln (aus Wasser); sehr schwer löslich in absol. Alkohol, sehr leicht in Wasser; sublimierbar (ST., B.).

1.4-Dibenzoylderivat $C_{22}H_{26}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)}{CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)}>N\cdot CO\cdot C_6H_5$. Tafeln (aus Alkohol). F: 242° (ST., B., *J. pr.* [2] **55**, 75), 245° (W., *B.* **26**, 724).

1.4-Dinitrosoderivat $C_8H_{16}O_2N_4 = ON\cdot N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)}{CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)}>N\cdot NO$. Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 157° (ST., B., *J. pr.* [2] **55**, 75), 154° (W., *B.* **26**, 724). Schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol (ST., B.).

b) ***Flüssige Form, β-Form.*** *B.* s. o. unter a). — Öl. Kp: 176° (W.); Kp_{754}: 181° (korr.); sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Chloroform (ST., B.). — Hydrochlorid. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser; in absol. Alkohol leichter löslich als das Hydrochlorid der α-Form (ST., B.).

1.4-Dibenzoylderivat $C_{22}H_{26}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)}{CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)}>N\cdot CO\cdot C_6H_5$. Prismen. F: 175° (St., B., *J. pr.* [2] **55**, 77), 173° (W., *B.* **26**, 724). Schwer löslich in Wasser (St., B.).

1.4-Dinitrosoderivat $C_8H_{16}O_2N_4 = ON\cdot N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)}{CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)}>N\cdot NO$. Sublimierbare Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 101° (St., B., *J. pr.* [2] **55**, 77), 99° (W., *B.* **26**, 724). Sehr leicht löslich in Alkohol (St., B.).

9. N.N'-Önanthyliden-äthylendiamin, 2-n-Hexyl-imidazolidin $C_9H_{20}N_2$ = $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\cdot NH}{H_2C\cdot NH}>CH\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$.

1.3-Diphenyl-2-n-hexyl-imidazolidin $C_{21}H_{28}N_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{H_2C\cdot N(C_6H_5)}{H_2C\cdot N(C_6H_5)}>CH\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Önanthol mit N.N'-Diphenyl-äthylendiamin (Moos, *B.* **20**, 734). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 79°. Leicht löslich in Äther, sehr schwer in Benzol und Ligroin. — Wird beim Erwärmen mit Salzsäure oder Schwefelsäure in Önanthol und N.N'-Diphenyl-äthylendiamin gespalten.

10. Stammkerne $C_{10}H_{22}N_2$.

1. ***2.5-Diisopropyl-hexahydropyrazin, 2.5-Diisopropyl-piperazin*** $C_{10}H_{22}N_2 = HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH[CH(CH_3)_2]}{CH[CH(CH_3)_2]\cdot CH_2}>NH$. *B.* Bei der Reduktion von 2.5-Diisopropyl-pyrazin (S. 101) mit Natrium + Alkohol (Conrad, Hock, *B.* **32**, 1204). — Krystalle (aus Benzol oder Chloroform). F: 58°. Kp: 234°. Sublimierbar. Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch. Zieht aus der Luft Kohlendioxyd an. — Die wäßr. Lösung des Hydrochlorids gibt auf Zusatz von Bromwasser einen gelben, aus Alkohol umkrystallisierbaren Niederschlag, der beim Aufbewahren an der Luft unter Abgabe von Brom in das farblose bromwasserstoffsaure Salz des 2.5-Diisopropyl-piperazins übergeht. Liefert beim Behandeln mit Natriumnitrit und Salzsäure das entsprechende Dinitrosoderivat (F: 136°; leicht löslich in Alkohol und Äther). — $C_{10}H_{22}N_2 + 2HCl$. Krystallinisch. Schmilzt bei 220° unter gleichzeitiger Sublimation. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Hydrobromid. Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Harnsaures Salz s. unter Harnsäure, Syst. No. 4156.

2. ***Diisoamylidendiamin*** $C_{10}H_{22}N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}>CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$.

N.N'-Diphenyl-diisoamylidendiamin, dimeres Isoamylidenanilin $C_{22}H_{30}N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_5)}{N(C_6H_5)}>CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Eintragen von Isovaleraldehyd in die äquimolekulare Menge Anilin (Lippmann, Strecker, *B.* **12**, 74). — Krystalle. Monoklin prismatisch (Ditscheiner, *B.* **12**, 74; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **4**, 220). F: 97° (Zers.) (L., St.; v. Miller, Plöchl, Eibner, *B.* **25**, 2041). Kp: 227°; flüchtig mit Wasserdampf; sehr leicht löslich in kaltem Äther, Benzol und Chloroform, leicht in Aceton, schwer in kaltem Petroläther, fast unlöslich in kaltem absolutem Alkohol (v. M., Pl., Ei.). — Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht N.N'-Diphenyl-α.α'-diisobutyl-äthylendiamin (Bd. XII, S. 552) (v. M., Pl., Ei.; Ei., Purucker, *B.* **33**, 3659); mit Natrium und Isoamylalkohol erhält man Isoamylanilin (v. M., Pl., Ei.). Beim Kochen mit konz. Salzsäure und Isovaleraldehyd oder beim Schmelzen mit Zinkchlorid entsteht 3-Isopropyl-2-isobutyl-chinolin (Bd. XX, S. 422) (v. M., Ei., *B.* **24**, 1726; v. M., Pl., Ei.). Verbindet sich mit wasserfreier Blausäure zu α-Anilino-isocapronsäure-nitril (Bd. XII, S. 498) (v. M., Pl., Ei.); beim Behandeln mit wäßriger 40%iger Blausäure erhält man N-[α-Anilino-isoamyl]-N-[α-cyan-isoamyl]-anilin (?) (Bd. XII, S. 498) (v. M., Pl., Ei.; Ei., Pu., *B.* **33**, 3664). — $C_{22}H_{30}N_2 + 2HCl$. Krystalle. Löslich in Alkohol (L., St.). — $C_{22}H_{30}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Schwer löslich in Wasser (L., St.).

N.N'-Bis-[4-chlor-phenyl]-diisoamylidendiamin $C_{22}H_{28}N_2Cl_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_4Cl)}{N(C_6H_4Cl)}>CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 1 Mol Isovaleraldehyd und 2 Mol p-Chlor-anilin in äther. Lösung (Eibner, *A.* **328**, 129). — Prismen (aus heißem Alkohol). F: 104°. — Geht bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol in (nicht näher beschriebenes) N-Isoamyl-4-chlor-anilin und eine nach Schierling riechende, mit Wasserdampf nicht flüchtige Base über.

N.N' - Di - p - tolyl - diisoamylidendiamin, dimeres Isoamyliden - p - toluidin $C_{24}H_{34}N_2 = (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot HC{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_4\cdot CH_3)}{N(C_6H_4\cdot CH_3)}}{>}CH\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim allmählichen Versetzen einer Lösung von p-Toluidin in Äther mit der äquimolekularen Menge Isovaleraldehyd (v. MILLER, PLÖCHL, FRIEDLAENDER, *B.* **25**, 2049). — Krystalle (aus Alkohol). F: 99° (v. M., PL., F.). — Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht N.N'-Di-p-tolyl-α.α'-diisobutyl-äthylendiamin (Bd. XII, S. 978) (EIBNER, PURUCKER, *B.* **33**, 3662).

11. Stammkerne $C_{12}H_{26}N_2$.

1. ***2.3-Diisobutyl-hexahydropyrazin, 2.3-Diisobutyl-piperazin*** $C_{12}H_{26}N_2 = HN{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]}{CH_2 \text{———————————} CH_2}}{>}NH$.

1.4 - Diphenyl - 2.3 - diisobutyl - piperazin $C_{24}H_{34}N_2 = C_6H_5\cdot N{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]}{CH_2 \text{———————————} CH_2}}{>}N\cdot C_6H_5$. *B.* Man kocht N.N'-Diphenyl-α.α'-diisobutyl-äthylendiamin mit überschüssigem Äthylenbromid (EIBNER, PURUCKER, *B.* **33**, 3660). — Nadeln (aus Äther). F: 121°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther.

2. ***2.5-Diisobutyl-hexahydropyrazin, 2.5-Diisobutyl-piperazin*** $C_{12}H_{26}N_2 = HN{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]}{CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot CH_2}}{>}NH$. *B.* Bei der Reduktion von 3.6-Dioxo-2.5-diisobutyl-piperazin (Syst. No. 3587) mit Natrium in Alkohol (COHN, *H.* **29**, 291; vgl. HOYER, *H.* **34**, 347). — $C_{12}H_{26}N_2 + 2HCl$ (C.). — $C_{12}H_{26}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (C.).

B. Stammkerne $C_nH_{2n}N_2$.

1. Diazomethan $CH_2N_2 = H_2C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{\overset{\parallel}{N}}}$ [1]. *B.* Beim Zusatz einer stark verdünnten ätherischen Lösung von Methyldichloramin zu salzsaurem Hydroxylamin in Natriummethylat-Lösung unter Eiskühlung (BAMBERGER, RENAULD, *B.* **28**, 1683). Neben anderen Produkten bei der Einw. von methylalkoholischer Kalilauge auf N-Nitroso-N-methyl-urethan in Äther (v. PECHMANN, *B.* **28**, 856; vgl. v. P., *B.* **27**, 1888; **31**, 2640). Aus N-Nitroso-N-methyl-harnstoff oder aus N-Nitroso-N-methyl-benzamid durch Einw. von wäßrigen oder alkoholischen Alkalien (v. P., *B.* **27**, 1888; **28**, 855). Bei der Einw. von Alkalien auf Methyl-[4-nitro-phenyl]-nitrosamin, neben 4-Nitro-phenol (NOELTING, zit. bei BAMBERGER, J. MÜLLER, *B.* **33**, 101 Anm.). Aus Kaliummethylsyndiazotat (Bd. IV, S. 564; vgl. Ergw. Bd. IV, S. 567) durch Zersetzen mit Wasser (HANTZSCH, LEHMANN, *B.* **35**, 901). — Zur *Darst.* aus N-Nitroso-N-methyl-urethan vgl. HA., LEH., *B.* **35**, 898. — Gelbes Gas (v. P., *B.* **27**, 1888). Kondensiert sich in einem Schnee-Calciumchlorid-Gemisch zu einer dunkelgelben Flüssigkeit (v. P., *B.* **28**, 857). Ist sehr explosiv (v. P., *B.* **31**, 2643; PERATONER, PALAZZO, *R. A. L.* [5] **16** II, 440 Anm.; *G.* **38** I, 112 Anm.). Löslich in Äther mit gelber Farbe (v. P., *B.* **28**, 857).

Beim Aufbewahren äther. Diazomethan-Lösungen scheiden sich in geringer Menge weiße Flocken der Zusammensetzung $(CH_2)_x$ ab (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* **33**, 956; vgl. a. v. PECHMANN, *B.* **31**, 2643). Diazomethan zerfällt in äther. Lösung im Sonnenlicht in Äthylen und

---

[1]) Während CURTIUS (*B.* **17**, 954; **18**, 1286; *J. pr.* [2] **38**, 413; **39**, 109) die aliphatischen Diazoverbindungen als heterocyclische Verbindungen vom Typus $>C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{\overset{\parallel}{N}}}$ formulierte, haben sich nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] ANGELI (*R. A. L.* [5] **20** I, 626 Anm. 1; vgl. a. MARCHETTI, *R. A. L.* [5] **16** II, 790), THIELE (*B.* **44**, 2522, 3336), FORSTER, CARDWELL (*Soc.* **103**, 861) und STAUDINGER (*Helv.* **5**, 87) für die acyclische Formulierung $>C:N\vdots N$ eingesetzt. Neuere Versuche, diese heute allgemein angenommene Formel auf physikalischem Wege zu beweisen (SIDGWICK, *Soc.* **1929**, 1108; LINDEMANN, WOLTER, GROGER, *B.* **63**, 702, 706; MUMFORD, PHILLIPS, *B.* **63**, 1819; WEISSBERGER, *B.* **66**, 560; SIDGWICK, SUTTON, THOMAS, *Soc.* **1933**, 406, 411), haben nicht zu eindeutigen Ergebnissen geführt. Am überzeugendsten sind noch die Elektronenbeugungsversuche von BOERSCH (*M.* **65**, 311, 331) am Diazomethan und von KNAGGS (*Nature* **135**, 268; *Pr. Roy. Soc.* [A] **150**, 576; vgl. a. SIDGWICK, *Trans. Faraday Soc.* **30**, 801) am Cyanursäuretriazid, die eine lineare Struktur der Diazogruppe und der Azidogruppe wahrscheinlich machen.

Stickstoff (CURTIUS, DARAPSKY, E. MÜLLER, *B.* **41**, 3168 Anm. 2). Reduziert Silbernitrat-Lösung, FEHLINGsche Lösung und Quecksilberoxyd (v. P., *B.* **27**, 1891). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Alkohol entsteht Methylhydrazin (v. P., *B.* **28**, 859). Bei der Einw. von Jod bilden sich Methylenjodid und Stickstoff (v. P., *B.* **27**, 1889). Diazomethan wird durch Wasser und Mineralsäuren unter Entwicklung von Stickstoff zersetzt (v. P., *B.* **27**, 1889). Bei der Einw. von Diazomethan auf Nitramid in Äther entstehen Dimethylnitramin, geringe Mengen O.N-Dimethyl-isonitramin (?) und ein Öl der Zusammensetzung $C_5H_{11}O_4N$ (?) (HEINKE, *B.* **31**, 1395, 1397). — Beim Durchleiten von trocknem Äthylen durch eine äther. Diazomethan-Lösung unter Kühlung entsteht Δ^2-Pyrazolin (AZZARELLO, *R. A. L.* [5] **14** II, 285; *G.* **36** I, 619; vgl. v. AUWERS, HEIMKE, *A.* **458** [1927], 186); analog bildet sich mit Acetylen Pyrazol (v. P., *B.* **31**, 2950). Einw. auf Diallyl: Az., *R. A. L.* [5] **14** II, 286; *G.* **36** I, 620. Bei der Reaktion von Diazomethan mit Nitrosobenzol in Äther entstehen N.N'-Diphenyl-glyoxaldiisoxim (Syst. No. 4620), Phenylhydroxylamin und Azoxybenzol (v. P., *B.* **30**, 2461, 2875; vgl. a. BAM., *B.* **33**, 945). Über die Einw. von Diazomethan auf Substitutionsprodukte und Homologe des Nitrosobenzols vgl. v. P., NOLD, *B.* **31**, 558. Beim Eintragen von 1.3.5-Trinitro-benzol in ätherische Diazomethan-Lösung entsteht eine Verbindung $C_{10}H_{11}O_6N_5$ (S. 27) (HEINKE, *B.* **31**, 1396, 1398). Alkohol wird von Diazomethan kaum angegriffen (v. P., *B.* **28**, 857). Phenole werden in ihre Methyläther übergeführt (v. P., *B.* **28**, 857). Untersuchungen über den Ersatz der an Sauerstoff gebundenen Acetylgruppe durch die Methylgruppe bei der Einw. von Diazomethan: HERZIG, TICHATSCHEK, *B.* **39**, 268, 1557. Diazomethan liefert mit Pikrylacetat in Äther die Verbindungen $C_{11}H_{11}O_8N_3$ (S. 28) und $C_{11}H_{11}O_8N_5$ (S. 28) (v. P., *B.* **33**, 629, 631; vgl. HEINKE, *B.* **31**, 1396, 1400). Durch Einw. von Diazomethan auf Chloral in äther. Lösung unter Kühlung und darauffolgendes Abdestillieren des Äthers erhält man als Hauptprodukt γ.γ.γ-Trichlor-propylenoxyd $H_2C\underset{O}{<>}CH\cdot CCl_3$[1] (SCHLOTTERBECK, *B.* **42**, 2561; vgl. ARNDT, EISTERT, *B.* **61** [1928], 1118; v. AUWERS, *B.* **62** [1929], 1319; ARNDT, AMENDE, ENDER, *M.* **59** [1932], 202). Diazomethan reagiert mit Isovaleraldehyd in Äther unter Bildung von Methyl-isobutylketon; analog entsteht mit Önanthaldehyd Methyl-hexyl-keton, mit Benzaldehyd Acetophenon (SCHLO., *B.* **40**, 479). Einw. von Diazomethan auf o-, m- und p-Nitro-benzaldehyd: H. MEYER, *M.* **26**, 1300; *B.* **40**, 847; vgl. ARNDT, PARTALE, *B.* **60** [1927], 446; ARNDT, EISTERT, PARTALE, *B.* **61** [1928], 1107; ARNDT, EISTERT, ENDER, *B.* **62** [1929], 51; ARNDT, AMENDE, ENDER, *M.* **59** [1932], 202, 211. Diazomethan reagiert mit Benzalaceton in Äther unter Bildung von 4-Phenyl-3(?)-acetyl-Δ^2-pyrazolin (Syst. No. 3568) (Az., *R. A. L.* [5] **14** II, 231; *G.* **36** II, 53). Die Einw. von Diazomethan auf Dibenzalaceton liefert zwei isomere Verbindungen $C_{19}H_{18}ON_4$ (Syst. No. 4124) (Az., *R. A. L.* [5] **14** II, 233; *G.* **36** II, 55). Bei der Einw. von Diazomethan auf p-Chinon entsteht ein unbeständiges Produkt, das leicht in ein Derivat eines Benzodipyrazols $C_8H_8O_2N_4$ (?) (Syst. No. 4139) übergeht (v. P., SEEL, *B.* **32**, 2295; vgl. FIESER, PETERS, *Am. Soc.* **53** [1931], 4080). Diazomethan liefert mit p-Chinon-monoxim in Äther p-Chinon-monoxim-methyläther und N.N'-Bis-[4-oxy-phenyl]-glyoxaldiisoxim (Syst. No. 4620) (v. P., SEEL, *B.* **31**, 296). Mit p-Chinon-imid-oxim entsteht N.N'-Bis-[4-amino-phenyl]-glyoxaldiisoxim (v. P., SCHMITZ, *B.* **31**, 295). Beim Behandeln von α-Naphthochinon mit äther. Diazomethan-Lösung und Kochen des Reaktionsprodukts mit Eisessig bis zur Lösung erhält man 5.6-Benzo-indazolchinon-(4.7) (Syst. No. 3594) (v. P., SEEL, *B.* **32**, 2297; vgl. FIESER, PETERS, *Am. Soc.* **53** [1931], 4081, 4088). Diazomethan führt Carbonsäuren in ihre Methylester über (v. P., *B.* **28**, 858; **31**, 501; HERZIG, WENZEL, *M.* **22**, 229; H. MEYER, *M.* **25**, 1193; **26**, 1295). Cyanwasserstoff reagiert mit Diazomethan unter Bildung von Methylcarbylamin und Acetonitril (v. P., *B.* **28**, 857; PERATONER, PALAZZO, *R. A. L.* [5] **16** II, 436, 510; *G.* **38** I, 107, 125). Bei der Einw. von Diazomethan auf Acrylsäuremethylester in Äther entsteht (nicht näher beschriebener) Δ^2-Pyrazolin-carbonsäure-(3)-methylester, der bei der Oxydation mit Brom und nachfolgender Verseifung Pyrazol-carbonsäure-(3 bezw. 5) (Syst. No. 3643) liefert (v. P., BURKARD, *B.* **33**, 3595; vgl. v. AUWERS, CAUER, *A.* **470** [1929], 287, 288, 297; v. AU., KÖNIG, *A.* **496** [1932], 27, 267). Diazomethan reagiert mit Crotonsäuremethylester oder Isocrotonsäuremethylester unter Bildung von (nicht isoliertem) 4-Methyl-Δ^2-pyrazolin-carbonsäure-(3)-methylester, der bei der Oxydation mit Brom in 4-Methyl-pyrazol-carbonsäure-(3 bezw. 5)-methylester (Syst. No. 3643) übergeht (v. P., BU., *B.* **33**, 3592; vgl. hierzu v. AU., CAU., *A.* **470** [1929], 287, 288, 300; v. AU., KÖ., *A.* **496** [1932], 27, 33). Bei der Reaktion mit Zimtsäuremethylester erhält man 4-Phenyl-Δ^2-pyrazolin-carbonsäure-(3)-methylester (Syst. No. 3646) (v. P., BU., *B.* **33**, 3595; vgl. v. AU., CAU., *A.* **470** [1929], 287, 288, 302; v. AU., KÖ., *A.* **496** [1932], 27; v. AU., UNGEMACH, *B.* **66** [1933], 1200). Mit Fumarsäuredimethylester oder Maleinsäuredimethylester entsteht

---

[1]) Ist in Bd. I, S. 655 als „1.1.1-Trichlor-propanon-(2)" beschrieben; über die Eigenschaften des wirklichen 1.1.1-Trichlor-propanons-(2) vgl. Ergw. Bd. I, S. 344; s. ferner ARNDT, AMENDE, ENDER, *M.* **59** [1932], 214.

Δ^2-Pyrazolin-dicarbonsäure-(3.4)-dimethylester (Syst. No. 3666) (v. P., *B.* **27**, 1890; v. P., Bu., *B.* **33**, 3590; vgl. v. Au., Kö., *A.* **496** [1932], 28, 35, 45). Einw. von Diazomethan auf Citraconsäuredimethylester und auf Mesaconsäuredimethylester: v. P., Bu., *B.* **33**, 3597; vgl. v. Au., Cau., *A.* **470** [1929], 291, 304; v. Au., Kö., *A.* **496** [1932], 35, 37, 46, 276. Diazomethan reagiert mit Dicyan in Äther bei —10° unter Bildung von 4-Cyan-1.2.3-triazol (Syst. No. 3899) und 2-Methyl-4-cyan-1.2.3-triazol (Peratoner, Azzarello, *R. A. L.* [5] **16** II, 238, 318, 321; *G.* **38** I, 84, 88); analog erfolgt die Reaktion mit Chlorcyan und Bromcyan unter Bildung von 4-Chlor- bezw. 4-Brom-2-methyl-1.2.3-triazol (Syst. No. 3798) (Tamburello, Milazzo, *R. A. L.* [5] **16** II, 418; *G.* **38** I, 101). Diazomethan liefert mit Cyansäure in Äther Methylisocyanat (Palazzo, Carapelle, *C.* **1906** II, 1723; *G.* **37** I, 191), mit Rhodanwasserstoff Methylthiocyanat (Pa., Scelsi, *G.* **38** I, 667). Bei der Einw. auf Cyanamid entsteht Methylcyanamid, das sich beim Stehenlassen zu Trimethylisomelamin
$HN:C\cdot N(CH_3)\cdot C:NH$
$CH_3\cdot N\cdot C(:NH)\cdot N\cdot CH_3$ (Syst. No. 3889) polymerisiert (Pa., Sce., *G.* **38** I, 676). Nitrourethan wird von Diazomethan quantitativ in N-Nitro-N-methyl-urethan übergeführt (Heinke, *B.* **31**, 1395, 1397). Bei der Einw. von Diazomethan auf Nitroharnstoff wurden Methylisocyanat, Methylnitramin, Dimethylnitramin und andere Produkte erhalten (Degner, v. Pechmann, *B.* **30**, 648; vgl. Backer, *R.* **34** [1915], 191 Anm. 1). Diazomethan liefert mit Acetessigester β-Methoxy-crotonsäure-äthylester (Bd. III, S. 373) (v. P., *B.* **28**, 1626). Beim Stehenlassen von Phenylsenföl mit äther. Diazomethan-Lösung erhält man 1.2.3-Thiodiazolon-(5)-anil (Syst. No. 4544) (v. P., Nold, *B.* **29**, 2589, 2591; vgl. v. P., *B.* **28**, 861). Beim Eintragen von 4-Nitroso-dimethylanilin in äther. Diazomethan-Lösung entstehen N.N'-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-glyoxaldiisoxim (Syst. No. 4620) und eine bei 224—225° schmelzende Verbindung (v. P., Schmitz, *B.* **31**, 293). p-Toluidin wird durch Diazomethan in Äther in Methyl-p-toluidin übergeführt (v. P., *B.* **28**, 858). Durch Einw. von Diazomethan auf Phenylhydroxylamin in Äther entsteht N.N'-Methylen-bis-[N-phenyl-hydroxylamin] (Bd. XV, S. 7) neben etwas Anilin (Bamberger, *Arch. Sci. phys. nat. Genève* [4] **6**, 387; *C.* **1898** II, 1013; Bam., Tschirner, *B.* **33**, 955, 956). Diazomethan führt Nitroformaldehyd-phenylhydrazon in Benzolazo-isonitromethan-methyläther (Bd. XVI, S. 13) über (Bam., O. Schmidt, *B.* **34**, 589); analog verläuft die Reaktion mit Nitroacetaldehyd-phenylhydrazon (Bam., *B.* **35**, 54; Bam., Grob, *B.* **35**, 67) und mit Phenylnitroformaldehyd-phenylhydrazon (Bam., *B.* **36**, 90). Bei der Einw. von Diazomethan auf 4-Nitro-benzolisodiazohydroxyd bildet sich 4-Nitro-benzol-diazomethyläther-(1) (Bd. XVI, S. 492) (De., v. P., *B.* **30**, 647 Anm. 2). Diazomethan liefert mit Methylnitramin quantitativ Dimethylnitramin, mit Phenylnitramin dagegen fast ausschließlich Diazobenzolsäure-methyläther (Bd. XVI, S. 663) (De., v. P., *B.* **30**, 647). Bei der Einw. auf Phenylnitrosohydroxylamin in äther. Lösung bei 0° bilden sich Phenylisonitrosohydroxylamin-methyläther (Bd. XVI, S. 669) und Azobenzol (Bam., Ekecrantz, *B.* **29**, 2412; Bam., *B.* **31**, 576, 585). Diazomethan gibt mit α-Pyridon 2-Methoxypyridin (v. P., *B.* **28**, 1624), mit γ-Pyridon vorwiegend N-Methyl-γ-pyridon neben etwas geringeren Mengen 4-Methoxy-pyridin (Peratoner, Azzarello, *R. A. L.* [5] **15** I, 141; H. Meyer, *M.* **26**, 1314). Bei der Einw. auf Phthalimid entsteht N-Methyl-phthalimid (v. P., *B.* **28**, 859). — Kork wird durch Diazomethan gebleicht und zerstört (v. P., *B.* **27**, 1891).

Giftwirkung auf den menschlichen Organismus: v. Pechmann, *B.* **27**, 1888; **28**, 855; Bamberger, Renauld, *B.* **28**, 1685.

Bestimmung von Diazomethan: Man schüttelt 20 cm³ äther. Diazomethan-Lösung mit 20 cm³ wäßr. 0,1 n-Salzsäure und titriert nach beendigter Stickstoff-Entwicklung mit 0,1 n-Alkalilauge unter Anwendung von Phenolphthalein zurück: $CH_2N_2 + HCl = CH_3Cl + N_2$ (H. Meyer, *M.* **26**, 1296). Die Titration mit äther. Jod-Lösung liefert zu niedrige Werte (Wegscheider, Gehringer, *M.* **24**, 364; vgl. v. Pechmann, *B.* **27**, 1890).

Verbindung $C_{10}H_{11}O_8N_5$. *B.* Beim Eintragen von 1.3.5-Trinitro-benzol in äther. Diazomethan-Lösung (Heinke, *B.* **31**, 1396, 1398). — Tafeln (aus Essigsäure). F: 194—195° (Zers.). Löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Äther, Chloroform und Essigester, unlöslich in Wasser und Ligroin. — Zerfällt bei der Einw. von alkoh. Kalilauge in salpetrige Säure und eine Verbindung $C_{10}H_{10}O_4N_4$ (oder $C_{10}H_{12}O_4N_4$). Gibt die Liebermannsche Nitrosoreaktion.

Verbindung $C_{10}H_{10}O_4N_4$ (oder $C_{10}H_{12}O_4N_4$). *B.* Bei der Einw. von alkoh. Kalilauge auf die Verbindung $C_{10}H_{11}O_8N_5$ (s. o.) (H., *B.* **31**, 1398). — Tafeln (aus Alkohol oder Wasser). F: ca. 164—165°. Löslich in allen Lösungsmitteln. Bildet ein Kaliumsalz sowie krystallisierende Salze mit Mineralsäuren. — Wird beim Kochen mit Alkalien unter Rotfärbung zersetzt.

Verbindung $C_8H_8O_6N_5Cl$ (oder $C_8H_{10}O_6N_5Cl$). *B.* Aus Pikrylchlorid und Diazomethan in Äther (H., *B.* **31**, 1396, 1399). — Hellgelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 176—177°. Löslich

in Alkohol, Benzol, Essigester und Chloroform, unlöslich in Wasser und Ligroin. — Wird durch alkoh. Salzsäure in salpetrige Säure und eine Verbindung $C_9H_7O_4N_4Cl$ (oder $C_9H_9O_4N_4Cl$) gespalten. Gibt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion.

Verbindung $C_9H_7O_4N_4Cl$ (oder $C_9H_9O_4N_4Cl$). *B.* Bei der Einw. von alkoh. Salzsäure auf die Verbindung $C_9H_8O_6N_5Cl$ (oder $C_9H_{10}O_6N_5Cl$) (H., *B.* **31**, 1400). — Gelbliche Nadeln (aus Essigsäure oder Alkohol). F: 179—180°. Gibt mit Säuren und Basen Salze. — Bei der Einw. von Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht ein Acetylderivat $C_{11}H_9O_5N_4Cl$ (oder $C_{11}H_{11}O_5N_4Cl$) (Nadeln; F: 156—157°).

Verbindung $C_{10}H_{11}O_8N_5$. *B.* Aus 2.4.6-Trinitro-toluol und Diazomethan in Äther (H., *B.* **31**, 1396, 1399). — Gelbliche Nadeln (aus Essigsäure). F: 177°. — Gibt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion.

Verbindung $C_{11}H_{11}O_8N_3$ („Trimethylen-pikrylacetat"). *B.* Aus Pikrylacetat und Diazomethan in Äther, neben der Verbindung $C_{11}H_{11}O_8N_5$ (v. PECHMANN, *B.* **33**, 629, 631). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140—141°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Verpufft beim Erhitzen oder beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure. Liefert bei der Oxydation mit verd. Salpetersäure Oxalsäure. Beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure entsteht Hydroxylamin.

Verbindung $C_{11}H_{11}O_8N_5$ („Pyrazolindimethylen-pikrylacetat"). *B.* Aus Pikrylacetat und Diazomethan in Äther, neben der Verbindung $C_{11}H_{11}O_8N_3$ (v. P., *B.* **33**, 629; vgl. HEINKE, *B.* **31**, 1396, 1400). — Hellgelbe, sechsseitige Prismen (aus Aceton). F: 144° (Zers.); sehr schwer löslich in Äther und Benzol, schwer in Alkohol, leichter in Aceton (v. P.). — Verpufft beim Erhitzen oder beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure (v. P.). Beim Erwärmen mit verd. Salpetersäure entsteht Pyrazol-dicarbonsäure-(3.4 bezw. 4.5) (Syst. No. 3667) (v. P.). Liefert bei der Einw. von kalter konzentrierter Salzsäure, schneller beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure die Verbindung $C_9H_8O_5N_4$ (v. P.). Gibt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion (H.).

Verbindung $C_9H_8O_5N_4$. *B.* Aus der Verbindung $C_{11}H_{11}O_8N_5$ durch Einw. von kalter konzentrierter Salzsäure oder Erwärmen mit alkoh. Salzsäure (v. P., *B.* **33**, 630). — Prismen (aus Essigsäure). F: 239,5°. Löslich in Alkalien und Alkalicarbonat-Lösung mit vorübergehend gelber Farbe. — Gibt bei der Oxydation Pyrazol-dicarbonsäure-(3.4 bezw. 4.5).

Bisdiazomethan $C_2H_4N_4$. Vgl. hierzu 3-Amino-1.2.4-triazol $\begin{matrix} HC{=}{=}N \\ HN\cdot N{:}C\cdot NH_2 \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen, Syst. No. 3872.

Isobisdiazomethan $C_2H_4N_4$. Vgl. hierzu 4-Amino-1.2.4-triazol $\begin{matrix} HC{-}{-}N\cdot NH_2 \\ N\cdot N{:}CH \end{matrix}$, Syst. No. 3798.

Diazomethandisulfonsäure $CH_2O_6N_2S_2 = (HO_3S)_2C\langle{N \atop N}$ s. Syst. No. 3558 a.

2. Diazoäthan $C_2H_4N_2 = CH_3\cdot HC\langle{N \atop N}$. Zur Konstitution vgl. die Fußnote bei Diazomethan, S. 25. — *B.* Beim Erwärmen einer äther. Lösung von N-Nitroso-N-äthyl-urethan mit 25%iger methylalkoholischer Kalilauge (v. PECHMANN, *B.* **31**, 2643; vgl. PERATONER, SPALLINO, *G.* **36** I, 15). — Verhält sich wie Diazomethan (v. P.). Über Diazoäthan als Äthylierungsmittel vgl. z. B. PER., SP., *G.* **36** I, 16; PER., AZZARELLO, *R. A. L.* [5] **15** I, 139.

3. Δ^2-Pyrazolin $C_3H_6N_2 = \begin{matrix} H_2C{-}{-}CH \\ H_2C\cdot NH\cdot N \end{matrix}$ [1]). *B.* Bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf Acrolein in Äther (CURTIUS, WIRSING, *J. pr.* [2] **50**, 538). Beim Leiten von Äthylen durch eine äther. Lösung von Diazomethan unter Kühlung mit Kältegemisch (AZZARELLO, *R. A. L.* [5] **14** II, 285; *G.* **36** I, 619). — Farblose Flüssigkeit von schwach aminartigem, an Kakao erinnerndem Geruch (C., W.). Kp_{760}: 144°; flüchtig mit Wasser- und mit Äther-Dampf; mischbar mit Wasser und Alkohol; gibt mit Silbernitrat ein weißes Silbersalz (C., W.). — Färbt sich an der Luft unter Stickstoff-Entwicklung gelb; wird durch alkal. Kaliumpermanganat-Lösung sofort oxydiert; durch Einw. von Brom in Chloroform erfolgt Oxydation zu Pyrazol (S. 39); reduziert FEHLINGsche Lösung auch beim Kochen nicht (C., W.). Beständig gegen Mineralsäuren; wird durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr

[1]) Zur Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von v. AUWERS, HEIMKE, *A.* **458**, 186.

auf 100° nur zum geringen Teil unter Bildung von Hydrazinsalz zersetzt; spaltet beim Kochen mit konz. Alkalilaugen Ammoniak ab (C., W.). Beim Behandeln des salzsauren Salzes mit Benzoldiazoniumchlorid in Eisessig entsteht 4(?)-Phenylhydrazono-Δ^2-pyrazolin (4(?)-Benzolazo-Δ^2-pyrazolin) (Syst. No. 3559) (C., W.). — Die Salze färben auch in sehr verdünnter wäßriger Lösung Holz intensiv dunkelgelb (C., W.). — $C_3H_6N_2 + HCl$. Prismen. F: 130°; hygroskopisch; löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol; aus der alkoh. Lösung durch Äther fällbar; wird in warmer wäßriger Lösung hydrolysiert (C., W.). — $2C_3H_6N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen; auch beim Umkrystallisieren tritt Zersetzung ein (C., W.). — Pikrat $C_3H_6N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 130° (C., W.).

1-Phenyl-Δ^2-pyrazolin $C_9H_{10}N_2 = \begin{array}{l}H_2C\text{———}CH\\ H_2\dot{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\shortparallel}{N}\end{array}$. *B.* Beim Behandeln von Phenylhydrazin mit Trimethylenbromid in Gegenwart von wäßr. Kalilauge (MICHAELIS, LAMPE, *A.* **274**, 319) oder mit Acrolein in Äther (E. FISCHER, KNOEVENAGEL, *A.* **239**, 196). Bei der Oxydation von 1-Phenyl-pyrazolidin (S. 2) an der Luft, rascher durch gelbes Quecksilberoxyd in Äther oder Petroläther (MI., L., *B.* **24**, 3739; *A.* **274**, 320). Bei der Reduktion von 1-Phenyl-pyrazol (S. 40) mit Natrium und siedendem Alkohol (BALBIANO, *G.* **18**, 358). — Schiefe Tafeln (aus Ligroin). F: 51—52°; Kp_{754}: 273—274° (korr.); löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol; schwach basisch; aus schwach saurer Lösung mit Wasserdampf destillierbar (F., K.). — Geht bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol in N-Phenyl-trimethylendiamin (Bd. XII, S. 547) über (B.). Beim Behandeln mit Brom in Chloroform entsteht x-Brom-[1-phenyl-3-brom-Δ^2-pyrazolin] (S. 30) (F., K.). Bei der Einw. von Natriumnitrit in Eisessig wird 1-Phenyl-4(?)-oximino-Δ^2-pyrazolin (Syst. No. 3559) gebildet (CURTIUS, WIRSING, *J. pr.* [2] **50**, 551). Die Einw. von Chlorwasserstoff in Äther führt zu einer Verbindung $C_{18}H_{20}N_4$(?) (s. u.) (C., W.). Beim Erhitzen mit Benzaldehyd erhält man je nach den Versuchsbedingungen eine weiße oder gelbe Form des 1-Phenyl-4(?)-benzal-Δ^2-pyrazolins (Syst. No. 3482) (C., W.). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumchlorid-Lösung auf 1-Phenyl-Δ^2-pyrazolin in Eisessig entsteht 1-Phenyl-4(?)-phenylhydrazono-Δ^2-pyrazolin (4(?)-Benzolazo-1-phenyl-Δ^2-pyrazolin, Syst. No. 3559) (C., W.; vgl. MI., *A.* **338**, 184). — Eine stark verdünnte Lösung von 1-Phenyl-Δ^2-pyrazolin in Salzsäure oder Schwefelsäure wird durch Kaliumdichromat rotviolett, bei sehr starker Verdünnung blau gefärbt (F., K.; vgl. KNORR, *B.* **26**, 100).

Verbindung $C_{18}H_{20}N_4$(?), dimeres N-Phenyl-pyrazolin(?). *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung von 1-Phenyl-Δ^2-pyrazolin (CURTIUS, WIRSING, *J. pr.* [2] **50**, 553). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 221°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in heißem Benzol. Die äther. Lösung ist gelb und zeigt blaue Fluorescenz. Löst sich in konz. Salzsäure mit tiefgrüner, im durchfallenden Licht purpurroter Farbe, in konz. Schwefelsäure mit kirschroter bis blauer, in Eisessig mit tiefkirschroter Farbe. — $C_{18}H_{20}N_4 + HCl$(?). Farblose Nadeln (aus Äther). F: 175°. Sehr unbeständig; gibt an der Luft oder beim Kochen mit Wasser, Alkohol oder Benzol Chlorwasserstoff ab.

1-o-Tolyl-Δ^2-pyrazolin $C_{10}H_{12}N_2 = \begin{array}{l}H_2C\text{———}CH\\ H_2\dot{C}\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot \overset{\shortparallel}{N}\end{array}$. *B.* Aus o-Tolylhydrazin und Acrolein in Äther (BALBIANO, *G.* **18**, 371). — Bleibt bei —15° flüssig. $Kp_{759,5}$: 271° (korr.). D_0^0: 1,084. Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther. Wird aus der Lösung in rauchender Salzsäure durch Wasser gefällt. Wird durch Natrium und siedenden Alkohol zu N-o-Tolyl-trimethylendiamin (Bd. XII, S. 827) reduziert.

1-p-Tolyl-Δ^2-pyrazolin $C_{10}H_{12}N_2 = \begin{array}{l}H_2C\text{———}CH\\ H_2\dot{C}\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot \overset{\shortparallel}{N}\end{array}$. *B.* Aus p-Tolylhydrazin und Acrolein in Äther (BALBIANO, *G.* **18**, 364). Bei der Reduktion von 1-p-Tolyl-pyrazol (S. 41) mit Natrium und siedendem Alkohol (B., *G.* **18**, 365). — Tafeln (aus wasserhaltigem Alkohol). F: 60,5°. Kp_{758}: 281—282° (korr.). Etwas löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Petroläther. Wird aus der Lösung in rauchender Salzsäure durch Wasser gefällt. Bei der Einw. von Natrium und siedendem absolutem Alkohol erfolgt Reduktion zu N-p-Tolyl-trimethylendiamin (Bd. XII, S. 977).

Δ^2-Pyrazolin-carbonsäure-(1)-amid $C_4H_7ON_3 = \begin{array}{l}H_2C\text{———}CH\\ H_2\dot{C}\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot \overset{\shortparallel}{N}\end{array}$. Die von NEF, *A.* **335**, 211 so formulierte, durch Einw. von Acrolein auf die wäßr. Lösung von salzsaurem Semicarbazid und Kaliumcarbonat erhaltene Verbindung vom Schmelzpunkt 171° wurde von v. AUWERS, HEIMKE, *A.* **458** [1927], 194, 202 als Acrolein-semicarbazon $CH_2:CH\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ erkannt.

x-Brom-[1-phenyl-3-brom-Δ^2-pyrazolin], Dibrom-[1-phenyl-Δ^2-pyrazolin] $C_9H_8N_2Br_2$. *B.* Durch Behandeln von 1-Phenyl-Δ^2-pyrazolin (E. FISCHER, KNOEVENAGEL, *A.* **239**, 198) oder von 1-Phenyl-pyrazolidin (S. 2) (MICHAELIS, LAMPE, *A.* **274**, 321) mit Brom in Chloroform. — Blättchen (aus Alkohol). F: 92—93°; sehr leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform, Äther und Eisessig, fast unlöslich in Wasser (F., KN.). — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge Brom-[1-phenyl-3-äthoxy-Δ^2-pyrazolin] (Syst. No. 3505) (F., KN.). — Zeigt in verdünnter saurer Lösung mit Kaliumdichromat dieselbe Farbreaktion wie 1-Phenyl-Δ^2-pyrazolin (F., KN.).

4. Stammkerne $C_4H_8N_2$.

1. *3-Methyl-Δ^2-pyrazolin* $C_4H_8N_2$ = $\begin{matrix} H_2C & \text{——} & C\cdot CH_3 \\ H_2C\cdot NH\cdot & & N \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. FREUDENBERG, STOLL, *A.* **440** [1924], 40, 44. — *B.* Beim Behandeln der methylalkoholischen Lösung von Methyl-β-chloräthyl-keton mit wäßr. Hydrazinhydrat-Lösung (MAIRE, *Bl.* [4] **3**, 278, 279). Bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf Methylvinylketon (BLAISE, M., *C. r.* **142**, 216; M., *Bl.* [4] **3**, 278). — Flüssigkeit von stark basischem Geruch. Kp_{15}: 56°; löslich in Wasser und allen organischen Lösungsmitteln; färbt sich an der Luft oder unter dem Einfluß von Oxydationsmitteln gelb; zersetzt sich in Berührung mit porösen Substanzen (M.). — Pikrat $C_4H_8N_2+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 153° (M.).

1-Phenyl-3-methyl-Δ^2-pyrazolin $C_{10}H_{12}N_2$ = $\begin{matrix} H_2C & \text{——} & C\cdot CH_3 \\ H_2C\cdot N(C_6H_5)\cdot & & N \end{matrix}$. *B.* Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf Methyl-β-chloräthyl-keton in Äther (MAIRE, *Bl.* [4] **3**, 277, 278). Aus Methylvinylketon und Phenylhydrazin (BLAISE, MAI., *C. r.* **142**, 216; MAI., *Bl.* [4] **3**, 277). Bei der Reduktion von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol (S. 51) (ACH, *A.* **253**, 56; KNORR, DUDEN, *B.* **26**, 108), von 1-[4-Brom-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol (MICHAELIS, SCHWABE, *B.* **33**, 2614), von 1-Phenyl-5-äthoxy-3-methyl-pyrazol (Syst. No. 3506) (KNORR, *B.* **28**, 712) oder von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolidon-(5) (Syst. No. 3557) (KN., D., *B.* **26**, 106) mit Natrium und Alkohol. — Nadeln (aus Äther oder aus Äther + Petroläther). F: 72—74° (KN., D.), 73—75° (ACH), 76—77° (MAI.). Kp_{757}: 289° (korr.) (KN., D.). Ziemlich leicht flüchtig mit Wasserdampf; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, ziemlich schwer in Ligroin (ACH). — Gibt in saurer Lösung bei der Einw. von Oxydationsmitteln wie Chromsäure, salpetrige Säure usw. eine aus Eisessig in Blättchen krystallisierende, schwach basische Verbindung $C_{20}H_{22}N_4$ vom Schmelzpunkt 275—278°, die sich in Mineralsäuren mit fuchsinroter Farbe löst (KN., *B.* **26**, 102).

3-Methyl-Δ^2-pyrazolin-carbonsäure-(1)-amid $C_5H_9ON_3$ = $\begin{matrix} H_2C & \text{——} & C\cdot CH_3 \\ H_2C\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot & & N \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von Methyl-β-chloräthyl-keton-semicarbazon (Bd. III, S. 102) mit wäßr. Natriumacetat-Lösung (BLAISE, MAIRE, *C. r.* **142**, 216; M., *Bl.* [4] **3**, 274). — Nadeln (aus Essigester). F: 167°. Löslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Benzol und Essigester, schwer in Äther (M.).

3-Methyl-Δ^2-pyrazolin-carbonsäure-(1)-anilid $C_{11}H_{13}ON_3$ = $\begin{matrix} H_2C & \text{——} & C\cdot CH_3 \\ H_2C\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot & & N \end{matrix}$. *B.* Aus 3-Methyl-$\Delta^2$-pyrazolin und Phenylisocyanat in Äther (MAIRE, *Bl.* [4] **3**, 279). — Tafeln (aus Essigester + Petroläther). F: 109°.

2. *5-Methyl-Δ^2-pyrazolin* $C_4H_8N_2$ = $\begin{matrix} H_2C & \text{——} & CH\cdot CH_3 \\ HC:N\cdot & & NH \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. FREUDENBERG, STOLL, *A.* **440** [1924], 40, 44. — *B.* Aus Crotonaldehyd und Hydrazinhydrat in alkoh. Lösung (v. ROTHENBURG, *B.* **27**, 956; *J. pr.* [2] **52**, 52). Das maleinsaure Salz entsteht bei der Einw. von Maleinsäure auf Acetaldazin (Bd. I, S. 609) in Alkohol (CURTIUS, ZINKEISEN, *J. pr.* [2] **58**, 327). 5-Methyl-Δ^2-pyrazolin entsteht auch beim Erhitzen von Crotonaldazin (Bd. I, S. 730) mit überschüssigem Hydrazinhydrat im Rohr auf 120° (HLADIK, *M.* **24**, 443). — Öl. Siedet bei gewöhnlichem Druck unter teilweiser Zersetzung (v. R.). Kp_{65}: 73°; Kp_{45}: 68° (C., Z.). Mischbar mit Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform (C., Z.). — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung in der Wärme (C., Z.). Wird durch Kochen mit verd. Schwefelsäure nicht verändert (C., Z.). Gibt mit Benzoylchlorid in Äther ein bei 156° unter Zersetzung schmelzendes Benzoylderivat (C., Z.). Bildet in alkal. Lösung mit Toluoldiazoniumsulfat einen roten Azofarbstoff (C., Z.). Die salzsaure Lösung des 5-Methyl-Δ^2-pyrazolins färbt Holz intensiv gelb (C., Z.). — Maleinsaures Salz $C_4H_8N_2+C_4H_4O_4$. Nadeln (aus Alkohol). F: 134° (Zers.); leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther (C., Z.).

Verbindung $C_{16}H_{26}N_6$. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch und ebullioskopisch in Benzol bestimmt (CURTIUS, ZINKEISEN, *J. pr.* [2] **58**, 331). — *B.* Entsteht neben wenig 5-Methyl-Δ^2-pyrazolin beim Behandeln von maleinsaurem 5-Methyl-Δ^2-pyrazolin mit Kalilauge (C., Z., *J. pr.* [2] **58**, 328, 330). — Krystalle (aus Benzol). F: 140—141°. Kp_{14}: 205—210°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Wasser, Äther und Ligroin. — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung in der Wärme. Nimmt in Chloroform-Lösung 6 Atome Brom auf. Die salzsaure Lösung wird durch salpetrige Säure gelb gefärbt und färbt Holz intensiv gelb. Gibt ein bei 140° unter Zersetzung schmelzendes Hydrochlorid und ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches, in Äther unlösliches Pikrat vom Schmelzpunkt 142° (Zers.). Bildet in schwach alkal. Lösung mit Toluoldiazoniumsulfat einen roten Azofarbstoff.

1-Phenyl-5-methyl-Δ^2-pyrazolin $C_{10}H_{12}N_2$ = $\begin{matrix} H_2C\text{——}CH\cdot CH_3 \\ HC{:}N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Durch Einw. von Phenylhydrazin auf Crotonaldehyd oder Aldol (Bd. I, S. 824) in Äther und Destillation des öligen Reaktionsprodukts unter vermindertem Druck (TRENER, *M.* **21**, 1111, 1115; vgl. WEGSCHEIDER, SPÄTH, *M.* **31** [1910], 1025; v. AUWERS, KREUDER, *B.* **58** [1925], 1975, 1978). — Öl. Kp_{12}: 130—132°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig (T.). — Verändert sich bald an der Luft; reduziert nicht FEHLINGsche Lösung; beständig gegen heiße konzentrierte Salzsäure (T.). Liefert bei der Einw. von Brom in Chloroform eine Verbindung $C_{10}H_{12}N_2Br_2$ (s. u.) (T.). Gibt beim Erwärmen mit Benzaldehyd eine Verbindung $C_{17}H_{16}N_2$ (1-Phenyl-5-styryl-Δ^2-pyrazolin oder 1-Phenyl-5-methyl-4-benzal-Δ^2-pyrazolin) (S. 192) (T.). — Zeigt in saurer Lösung mit Eisenchlorid oder Kaliumdichromat die KNORRsche Farbreaktion (T.). — $C_{10}H_{12}N_2 + HCl$. Plättchen. Leicht löslich in Wasser (T.).

Verbindung $C_{10}H_{12}N_2Br_2$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf 1-Phenyl-5-methyl-Δ^2-pyrazolin in Chloroform (TRENER, *M.* **21**, 1116). — Krystalle (aus Alkohol). F: 198°. Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, schwer in Chloroform, unlöslich in Eisessig. Lichtempfindlich. Wird von konz. Säuren angegriffen unter Bildung einer rötlichen Lösung.

1-Phenyl-5-methyl-Δ^2-pyrazolin-bis-hydroxyäthylat $C_{14}H_{24}O_2N_2$ = $\begin{matrix} H_2C\text{————}CH\cdot CH_3 \\ HC{:}N(C_2H_5)(OH)\cdot N(C_6H_5)(C_2H_5)\cdot OH \end{matrix}$. — $C_{14}H_{22}N_2I_2$. *B.* Bei mehrtägiger Einw. von Äthyljodid auf 1-Phenyl-5-methyl-Δ^2-pyrazolin in der Kälte (TRENER, *M.* **21**, 1117). Farblose Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 230°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Chloroform. Färbt sich am Licht bald violett.

5-Methyl-Δ^2-pyrazolin-carbonsäure-(1)-amid $C_5H_9ON_3$ = $\begin{matrix} H_2C\text{——}CH\cdot CH_3 \\ HC{:}N\cdot N\cdot CO\cdot NH_2 \end{matrix}$. Die von NEF, *A.* **335**, 222 so formulierte, durch Einw. von Crotonaldehyd auf die wäßr. Lösung von salzsaurem Semicarbazid und Kaliumcarbonat erhaltene Verbindung vom Schmelzpunkt 198° wurde von v. AUWERS, HEIMKE, *A.* **458** [1927] 194, 203 als Crotonaldehyd-semicarbazon $CH_3\cdot CH{:}CH\cdot CH{:}N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$ erkannt.

3. ***N.N'-Äthenyl-äthylendiamin, 2-Methyl-Δ^2-imidazolin, Lysidin*** $C_4H_8N_2$ = $\begin{matrix} H_2C\text{—}N \\ H_2C\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_3$. *B.* Beim Destillieren von salzsaurem Äthylendiamin mit ca. 2 Mol Natriumacetat (LADENBURG, *B.* **27**, 2952; Höchster Farbw., D. R. P. 78020; *B.* **28** Ref., 199). Aus Äthylen-bis-acetamid (Bd. IV, S. 253) bei längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt, rascher beim Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom (HOFMANN, *B.* **21**, 2333). — Krystallinisch. F: 105°; Kp: 195—198° (L.); Kp_{65}: ca. 120° (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 396). Zerfließlich (L.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther (HOF.). Brechung in alkoh. Lösung: BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 396, 404. Stark basisch (L.). — Bei der Destillation des Hydrochlorids bilden sich Ammoniak und Acetonitril (L., *B.* **28**, 3069). Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf die wäßr. Lösung von Lysidin in Gegenwart von Kaliumcarbonat entsteht N-Acetyl-N.N'-dibenzoyl-äthylendiamin (Bd. IX, S. 262) (L., *B.* **28**, 3068). Nachweis im Harn: L., *B.* **28**, 3069. — $C_4H_8N_2 + HCl + AuCl_3$. Nadeln. Viel schwerer löslich in Wasser als das Chloroplatinat (HOF.). — $C_4H_8N_2 + HCl + 3HgCl_2$. Prismen (aus Wasser). F: 162—163°; sehr schwer löslich in kaltem Wasser (L., *B.* **27**, 2955). — $2C_4H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Prismen. Leicht löslich in Wasser (HOF.). — Salz der d-Weinsäure $C_4H_8N_2 + C_4H_6O_6$. Prismen. Monoklin sphenoidisch (HARTMANN, *B.* **27**, 2955; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 609). — Salz der Harnsäure (Syst. No. 4156). Prismen oder Tafeln. Triklin pinakoidal (HA., *B.* **27**, 2953; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 609). Löslich bei 18° in ca. 6 Tln. Wasser (L., *B.* **27**, 2953). Therapeutische Wirkung: L., *B.* **27**, 2955.

1.2-Dimethyl-Δ^2-imidazolin $C_5H_{10}N_2$ = $\begin{matrix}H_2C\text{———}N\\ H_2C\cdot N(CH_3)\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von N.N'-Äthenyl-äthylendiamin mit Methyljodid in Methanol (LADENBURG, *B.* **27**, 2957). — Krystallinisch. F: 90°. — $2C_5H_{10}N_2+2HCl+PtCl_4$.

2-Methyl-Δ^2-imidazolin-thiocarbonsäure-(1)-anilid $C_{11}H_{13}N_3S$ = $\begin{matrix}H_2C\text{———}N\\ H_2C\cdot N(CS\cdot NH\cdot C_6H_5)\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Phenylsenföl auf N.N'-Äthenyl-äthylendiamin in Alkohol (DIXON, *Soc.* **69**, 34). — Prismen (aus Alkohol). F: 173—174° (korr.). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser oder Alkohol.

2-Methyl-Δ^2-imidazolin-thiocarbonsäure-(1)-o-toluidid $C_{12}H_{15}N_3S$ = $\begin{matrix}H_2C\text{———}N\\ H_2C\cdot N(CS\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von o-Tolylsenföl auf N.N'-Äthenyl-äthylendiamin in Alkohol (D., *Soc.* **69**, 35). — Krystalle (aus Alkohol). F: 159—159,5° (korr.). Mäßig löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol.

4. ***N.N'-Methenyl-propylendiamin, 4 (bezw. 5)-Methyl-Δ^2-imidazolin*** $C_4H_8N_2$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot HC\text{—}N\\ H_2C\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!CH$ bezw. $\begin{matrix}CH_3\cdot HC\cdot NH\\ H_2C\text{—}N\end{matrix}\!\!>\!CH$. *B.* Bei der Destillation von salzsaurem dl-Propylendiamin (Bd. IV, S. 257) mit ameisensaurem Natrium (BAUMANN, *B.* **28**, 1179). — $C_4H_8N_2+HCl+AuCl_3$. Gelbe Krystalle. F: 166—168°. Fast unlöslich in Wasser.

5. Stammkerne $C_5H_{10}N_2$.

1. ***3-Methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridazin*** $C_5H_{10}N_2$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot C(CH_3){:}N\\ H_2C\text{—}CH_2\text{—}NH\end{matrix}$.

1-Phenyl-3-methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridazin $C_{11}H_{14}N_2$ = $\begin{matrix}H_2C\cdot C(CH_3){:}N\\ H_2C\text{—}CH_2\text{—}N\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Aus γ-Acetyl-propylalkohol und essigsaurem Phenylhydrazin in wäßr. Lösung (LIPP, *B.* **22**, 1203). — Rotbraunes, dickes Öl. Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft; leicht löslich in Äther, ziemlich leicht in Alkohol, sehr schwer in Wasser; sehr schwer löslich in verd. Essigsäure, leicht in Mineralsäuren, löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe (L.).

2. ***N.N'-Äthenyl-trimethylendiamin, 2-Methyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyrimidin*** $C_5H_{10}N_2$ = $H_2C<\begin{matrix}CH_2\text{—}N\\ CH_2\cdot NH\end{matrix}>C\cdot CH_3$. *B.* Neben N.N'-Diacetyl-trimethylendiamin und anderen Produkten beim Erhitzen von Trimethylendiamin-hydrochlorid mit frisch geschmolzenem Natriumacetat über 240° und nachfolgenden Destillieren des Reaktionsgemisches (HAGA, MAJIMA, *B.* **36**, 334). Beim Erhitzen von N.N'-Diacetyl-trimethylendiamin im Chlorwasserstoffstrom (A. W. HOFMANN, *B.* **21**, 2336). — Krystallinisch. F: 72° bis 74°; Kp_{12}: 120—126° (HA., M.). — $C_5H_{10}N_2+HNO_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 109° bis 110° (HA., M.). — $C_5H_{10}N_2+HCl+AuCl_3$. Nadeln (HA., M.). — $2C_5H_{10}N_2+2HCl+PtCl_4$. Orangefarbene Prismen. F: 206—207° (Zers.) (HA., M.). Leicht löslich in Wasser (Ho.). — Pikrat $C_5H_{10}N_2+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen. F: 152°. Schwer löslich in kaltem Wasser (HA., M.). — Oxalat $C_5H_{10}N_2+C_2H_2O_4$. Hygroskopische Nadeln. F: 119° (HA., M.).

3. ***3-Äthyl-Δ^2-pyrazolin*** $C_5H_{10}N_2$ = $\begin{matrix}H_2C\text{———}C\cdot C_2H_5\\ H_2C\cdot NH\cdot N\end{matrix}$. *B.* Aus Äthyl-$\beta$-chloräthyl-keton und Hydrazinhydrat in methylalkoholisch-wäßriger Lösung (MAIRE, *Bl.* [4] **3**, 278). Durch Einw. von Hydrazinhydrat auf Äthyl-vinyl-keton (BLAISE, M., *C. r.* **142**, 217; M.). — Kp_{22}: 76° (M.). — Pikrat $C_5H_{10}N_2+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 117° (M.).

1-Phenyl-3-äthyl-Δ^2-pyrazolin $C_{11}H_{14}N_2$ = $\begin{matrix}H_2C\text{———}C\cdot C_2H_5\\ H_2C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{matrix}$. *B.* Aus Äthyl-$\beta$-chloräthyl-keton und Phenylhydrazin in Äther (MAIRE, *Bl.* [4] **3**, 277). Durch Einw. von Phenylhydrazin auf Äthyl-vinyl-keton (BLAISE, M., *C. r.* **142**, 217; M.). — Erstarrt beim Abkühlen mit Methylchlorid zu Krystallen. Kp_9: 155° (M.).

3-Äthyl-Δ^2-pyrazolin-carbonsäure-(1)-amid $C_6H_{11}ON_3 = \begin{array}{l}H_2C\text{———}C\cdot C_2H_5 \\ H_2C\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot N\end{array}$. *B.* Beim Kochen des Semicarbazons des Äthyl-[β-chlor-äthyl]-ketons (Bd. III, S. 103) mit Natriumacetat-Lösung (Blaise, Maire, *C. r.* **142**, 216; M., *Bl.* [4] **3**, 274). — Krystalle (aus Benzol oder Essigester). F: 96° (M.). — Pikrat. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 137° (M.).

3-Äthyl-Δ^2-pyrazolin-carbonsäure-(1)-anilid $C_{12}H_{15}ON_3 = \begin{array}{l}H_2C\text{———}C\cdot C_2H_5 \\ H_2C\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot N\end{array}$. *B.* Aus 3-Äthyl-$\Delta^2$-pyrazolin und Phenylisocyanat in Äther (Maire, *Bl.* [4] **3**, 280). — Nadeln (aus Äther). F: 76°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Äther.

4. ***3.4-Dimethyl-Δ^2-pyrazolin*** $C_5H_{10}N_2 = \begin{array}{l}CH_3\cdot HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ H_2C\cdot NH\cdot N\end{array}$.

1-Phenyl-3.4-dimethyl-Δ^2-pyrazolin $C_{11}H_{14}N_2 = \begin{array}{l}CH_3\cdot HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ H_2C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$. *B.* Bei der Reduktion von 1-Phenyl-5-chlor-3.4-dimethyl-pyrazol (S. 73) mit Natrium in Alkohol (Michaelis, Voss, Greiss, *B.* **34**, 1301). Bei der Reduktion von 1-Phenyl-5-methylmercapto-3.4-dimethyl-pyrazol (Syst. No. 3506) mit Natrium in siedendem Alkohol oder Amylalkohol (Michaelis, *A.* **331**, 240). — Flüssig. Kp: 280° (M.).

5. ***3.5-Dimethyl-Δ^2-pyrazolin*** $C_5H_{10}N_2 = \begin{array}{l}H_2C\text{———}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot HC\cdot NH\cdot N\end{array}$.

1-Phenyl-3.5-dimethyl-Δ^2-pyrazolin $C_{11}H_{14}N_2 = \begin{array}{l}H_2C\text{———}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$. *B.* Aus Äthylidenaceton durch Einw. von Phenylhydrazin und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad oder von überschüssigem Phenylhydrazin allein erst unter Kühlung, dann auf dem Wasserbad und Behandeln des Reaktionsprodukts mit konz. Schwefelsäure (Knorr, *B.* **20**, 1106). Bei der Reduktion von 1-Phenyl-3.5-dimethyl-pyrazol mit überschüssigem Natrium in siedendem Alkohol (K.). — Flüssigkeit. Riecht besonders in stark verdünnter wäßriger Lösung nach halbwelken Rosenblättern. Kp_{760}: ca. 290° (unter geringer Zersetzung). — Ist empfindlich gegen Oxydationsmittel.

6. ***2-Äthyl-Δ^2-imidazolin*** $C_5H_{10}N_2 = \begin{array}{l}H_2C\text{—}N \\ H_2C\cdot NH\end{array}\!\!>\!C\cdot C_2H_5$. *B.* Neben N.N'-Dipropionyl-äthylendiamin bei der Destillation von Äthylendiamin-hydrochlorid mit propionsaurem Natrium (Klingenstein, *B.* **28**, 1173). — Hygroskopische Krystallmasse. Kp_{25}: 144—148°. Leicht löslich in Chloroform. — $C_5H_{10}N_2 + HCl$. Zerfließliche Tafeln. — $C_5H_{10}N_2 + HBr$. Hygroskopisches Pulver. — $C_5H_{10}N_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle. F: 171—172°. — $C_5H_{10}N_2 + HCl + 5HgCl_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 169—171°. — $2C_5H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Prismen (aus Wasser). F: 198° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_5H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 134—136°.

7. ***N.N'-Äthenyl-propylendiamin, 2.4(bezw. 2.5)-Dimethyl-Δ^2-imidazolin*** $C_5H_{10}N_2 = \begin{array}{l}CH_3\cdot HC\text{—}N \\ H_2C\cdot NH\end{array}\!\!>\!C\cdot CH_3$ bezw. $\begin{array}{l}CH_3\cdot HC\cdot NH \\ H_2C\text{—}N\end{array}\!\!>\!C\cdot CH_3$. *B.* Neben N.N'-Diacetyl-propylendiamin bei der Destillation von Propylendiamin-hydrochlorid mit Natriumacetat (Baumann, *B.* **28**, 1177). Beim Erhitzen von N.N'-Diacetyl-propylendiamin im Chlorwasserstoffstrom (A. W. Hofmann, *B.* **21**, 2338). — Hygroskopische Flüssigkeit. Kp_{32}: ca. 125°; leicht löslich in Wasser und anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln (B.). — Gibt mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung ein Benzoylderivat vom Schmelzpunkt 197° (B.). — $C_5H_{10}N_2 + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe Blättchen (B.), Nadeln (H.). F: 175° (B.). — $C_5H_{10}N_2 + HCl + 6HgCl_2$. Blättchen (aus Wasser). F: 176° (B.). — $2C_5H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Blättchen (B.), Rhomben (H.). F: 197—198° (B.). Sehr leicht löslich in Wasser (H.). — Pikrat $C_5H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Säulen. F: 140° (B.).

1-Phenyl-2.5-dimethyl-Δ^2-imidazolin $C_{11}H_{14}N_2 = \begin{array}{l}CH_3\cdot HC\cdot N(C_6H_5) \\ H_2C\text{———}N\end{array}\!\!>\!C\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Allylamin-hydrochlorid mit Acetanilid auf 220° (Clayton, *B.* **28**, 1669). Beim Erhitzen von N-Allyl-acetamid (Bd. IV, S. 208) mit Anilin-hydrochlorid auf 180° (C.). — Angenehm ätherisch riechendes Öl. Kp_{12}: 133—134°. D^0: 1,0564; D^{15}: 1,0433. — $2C_{11}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$.

1-p-Tolyl-2.5-dimethyl-Δ²-imidazolin $C_{12}H_{16}N_2$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot HC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\\ H_2C\text{———————}N\end{array}\!\!>\!C\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Allylamin-hydrochlorid mit Acet-p-toluidid auf 220° (CLAYTON, *B.* **28**, 1669). Beim Erhitzen von N-Allyl-acetamid mit p-Toluidin-hydrochlorid auf 180° (C.). — Öl. Kp_{12}: 145°.

6. Stammkerne $C_6H_{12}N_2$.

1. ***N.N′-Äthenyl-tetramethylendiamin*** $C_6H_{12}N_2$ = $\begin{array}{l}H_2C\text{—}CH_2\text{—}N\\ H_2C\cdot CH_2\cdot NH\end{array}\!\!>\!C\cdot CH_3$. *B.* Neben N.N′-Diacetyl-tetramethylendiamin und anderen Produkten beim Erhitzen von Tetramethylendiamin-hydrochlorid mit Natriumacetat zum Schmelzen (HAGA, MAJIMA, *B.* **36**, 338). — Sirup. Kp_{12}: ca. 220°. — $C_6H_{12}N_2 + HCl + AuCl_3$. Prismen (aus Wasser). F: 157°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_6H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_6H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 138°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser.

2. ***3-Propyl-Δ²-pyrazolin*** $C_6H_{12}N_2$ = $\begin{array}{l}H_2C\text{———}C\cdot CH_2\cdot C_2H_5\\ H_2C\cdot NH\cdot N\end{array}$. *B.* Aus β-Chloräthyl-propyl-keton und Hydrazinhydrat in methylalkoholisch-wäßriger Lösung (MAIRE, *Bl.* [4] **3**, 278). Durch Einw. von Hydrazinhydrat auf Propyl-vinyl-keton (BLAISE, M., *C. r.* **142**, 216; M.). — Kp_{15}: 82° (M.). — Pikrat $C_6H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 150° (M.).

1-Phenyl-3-propyl-Δ²-pyrazolin $C_{12}H_{16}N_2$ = $\begin{array}{l}H_2C\text{————}C\cdot CH_2\cdot C_2H_5\\ H_2C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$. *B.* Aus β-Chloräthyl-propyl-keton und Phenylhydrazin in Äther (MAIRE, *Bl.* [4] **3**, 277). Durch Einw. von Phenylhydrazin auf Propyl-vinyl-keton (BLAISE, M., *C. r.* **142**, 216; M.). — Flüssigkeit. Kp_{10}: 162° (M.).

3-Propyl-Δ²-pyrazolin-carbonsäure-(1)-amid $C_7H_{13}ON_3$ = $\begin{array}{l}H_2C\text{————}C\cdot CH_2\cdot C_2H_5\\ H_2C\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot N\end{array}$. *B.* Beim Kochen des Semicarbazons des [β-Chlor-äthyl]-propyl-ketons (Bd. III, S. 103) mit Natriumacetat-Lösung (BLAISE, MAIRE, *C. r.* **142**, 216; M., *Bl.* [4] **3**, 274). — Krystalle (aus Essigester). F: 108° (M.).

3-Propyl-Δ²-pyrazolin-carbonsäure-(1)-anilid $C_{13}H_{17}ON_3$ = $\begin{array}{l}H_2C\text{—————}C\cdot CH_2\cdot C_2H_5\\ H_2C\cdot N(CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot N\end{array}$. *B.* Aus 3-Propyl-Δ²-pyrazolin und Phenylisocyanat in Äther (MAIRE, *Bl.* [4] **3**, 280). — Krystalle (aus Petroläther oder Äther). F: 55°.

3. ***3-Methyl-4-äthyl-Δ²-pyrazolin*** $C_6H_{12}N_2$ = $\begin{array}{l}C_2H_5\cdot HC\text{——}C\cdot CH_3\\ H_2C\cdot NH\cdot N\end{array}$.

1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-Δ²-pyrazolin $C_{12}H_{16}N_2$ = $\begin{array}{l}C_2H_5\cdot HC\text{————}C\cdot CH_3\\ H_2C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$. *B.* Durch Reduktion von 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-4-äthyl-pyrazol (S. 80) mit Natrium in alkoh. Lösung (MICHAELIS, VOSS, GREISS, *B.* **34**, 1307). — Hellgelbe Flüssigkeit. Kp: 294°. — Gibt mit Kaliumdichromat in schwefelsaurer Lösung eine rote Färbung.

1-[x-Nitro-phenyl]-3-methyl-4-äthyl-Δ²-pyrazolin $C_{12}H_{15}O_2N_3$ = $\begin{array}{l}C_2H_5\cdot HC\text{————}C\cdot CH_3\\ H_2C\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N\end{array}$. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-Δ²-pyrazolin und rauchender Salpetersäure (MICHAELIS, VOSS, GREISS, *B.* **34**, 1307). — Gelbe Nadeln. F: 121°.

4. ***3.5.5-Trimethyl-Δ²-pyrazolin*** $C_6H_{12}N_2$ = $\begin{array}{l}H_2C\text{——}C(CH_3)_2\\ CH_3\cdot C{:}N\cdot NH\end{array}$. *B.* Man versetzt maleinsaures Hydrazin mit überschüssigem Aceton und zerlegt das erhaltene maleinsaure 3.5.5-Trimethyl-Δ²-pyrazolin mit konz. Kalilauge (CURTIUS, FÖRSTERLING, *B.* **27**, 771; *J. pr.* [2] **51**, 394, 396). Aus Dimethylketazin (Bd. I, S. 651) durch Einw. nicht elektrolytisch dissoziierter Säuren wie fester Maleinsäure (C., Fö., *B.* **27**, 771), Bernsteinsäure, Weinsäure, Borsäure, Metaphosphorsäure, krystallisierter Orthophosphorsäure oder Chlorwasserstoff in Toluol (FREY, HOFMANN, *M.* **22**, 760). Beim Versetzen von Mesityloxyd (Bd. I, S. 736) mit Hydrazinhydrat und Aufbewahren des Reaktionsprodukts mit Äther und Bariumoxyd

(C., WIRSING, *J. pr.* [2] **50**, 546). Beim Kochen von Mesitylnitrimin (Bd. I, S. 739) mit Zinkstaub in Wasser (HARRIES, *A.* **319**, 233). Beim Kochen der durch Einw. von konz. Salzsäure auf Mesitylnitrimin entstehenden Verbindung $C_6H_{10}ON_2Cl_2$ (Bd. I, S. 739) mit Zinkstaub in Wasser (H., GLEY, *B.* **32**, 1337; H.). — Öl von pyrazolähnlichem Geruch (H.). Kp_{14}: 57—59° (C., ZINKEISEN, *J. pr.* [2] **58**, 316); Kp_{20}: 66—69° (C., W.); Kp_{20}: 67—70° (C., Fö., *J. pr.* [2] **51**, 396); Kp_{23}: 63—64° (H.). D^{10}: 0,907; D^{18}: 0,903 (C., Z.). n_D^{19}: 1,4615 (C., Z.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (C., W.). — Zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft (C., W.). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Brenztraubensäure (C., Z.). Reduziert FEHLINGsche Lösung beim Kochen schwach (H.). — $C_6H_{12}N_2 + HCl$. Prismen (aus Alkohol). F: 170° (Zers.) (C., W.; C., Fö., *J. pr.* [2] **51**, 397), 176—177° (H.). — $C_6H_{12}N_2 + HBr$. *B.* Aus 3.5.5-Trimethyl-Δ^2-pyrazolin und Brom in Chloroform (C., Z.). Tafeln. F: 171°. Sublimiert oberhalb 200° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, leicht in Chloroform, Benzol, Ligroin, Eisessig und Aceton, unlöslich in Äther. — $C_6H_{12}N_2 + 2HgCl_2$. Niederschlag. Schmilzt nicht bis 300° (C., W.). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $2C_6H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 186° (C., W.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Pikrat $C_6H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 138° (C., W.). — Oxalat $C_6H_{12}N_2 + C_2H_2O_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 147—148° (H.). — Salz der Maleinsäure $C_6H_{12}N_2 + C_4H_4O_4$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von 3.5.5-Trimethyl-Δ^2-pyrazolin mit Maleinsäure (C., Fö., *J. pr.* [2] **51**, 397). Nadeln (aus Alkohol und Äther). F: 127°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Wasser mit saurer Reaktion. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die heiße methylalkoholische Lösung erhält man 3.5.5-Trimethyl-Δ^2-pyrazolin und Fumarsäuredimethylester.

1.3.5.5-Tetramethyl-Δ^2-pyrazolin $C_7H_{14}N_2$ = $\begin{matrix} H_2C\text{——}C(CH_3)_2 \\ CH_3\cdot \dot{C}:N\cdot \dot{N}\cdot CH_3 \end{matrix}$. — Hydrojodid $C_7H_{14}N_2 + HI$. *B.* Aus 3.5.5-Trimethyl-Δ^2-pyrazolin und Methyljodid (CURTIUS, WIRSING, *J. pr.* [2] **50**, 549). Nadeln (aus Alkohol und Äther), Prismen (aus Alkohol). F: 154°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther.

1-Phenyl-3.5.5-trimethyl-Δ^2-pyrazolin $C_{12}H_{16}N_2$ = $\begin{matrix} H_2C\text{——}C(CH_3)_2 \\ CH_3\cdot \dot{C}:N\cdot \dot{N}\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus Mesityloxyd und Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (E. FISCHER, KNOEVENAGEL, *A.* **239**, 202). — Hellgelbes Öl. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Löst sich leicht in verd. Salzsäure. — Die salzsaure Lösung wird durch Kaliumdichromat rotviolett. — $2C_{12}H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in Wasser.

1-Benzoyl-3.5.5-trimethyl-Δ^2-pyrazolin $C_{13}H_{16}ON_2$ = $\begin{matrix} H_2C\text{——}C(CH_3)_2 \\ CH_3\cdot \dot{C}:N\cdot \dot{N}\cdot CO\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus 3.5.5-Trimethyl-Δ^2-pyrazolin und Benzoylchlorid in Äther (CURTIUS, WIRSING, *J. pr.* [2] **50**, 548). — Nadeln (aus Alkohol). F: 236°.

3.5.5-Trimethyl-Δ^2-pyrazolin-carbonsäure-(1)-amid $C_7H_{13}ON_3$ = $\begin{matrix} H_2C\text{——}C(CH_3)_2 \\ CH_3\cdot \dot{C}:N\cdot \dot{N}\cdot CO\cdot NH_2 \end{matrix}$. Diese Konstitution wurde von LOCQUIN, HEILMANN, *Bl.* [4] **45** [1929], 553 für die aus Mesityloxyd-semicarbazon erhaltene Verbindung $C_{17}H_{13}ON_3$ (Bd. III, S. 107) bewiesen.

5. ***2-Propyl-Δ^2-imidazolin*** $C_6H_{12}N_2$ = $\begin{matrix} H_2C\text{—}N \\ H_2\dot{C}\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Neben α.β-Bis-[butyrylamino]-äthan bei der Destillation von Äthylendiamin-hydrochlorid mit 2 Mol Natriumbutyrat (KLINGENSTEIN, *B.* **28**, 1175). — Hygroskopische Flüssigkeit. Erstarrt in der Kälte; Kp_{23}: 134—140° (K.). D_4^{17}: 0,9641 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 390). n_α^{17}: 1,4838; n_D^{17}: 1,4871; n_γ^{17}: 1,5021 (B.). — $C_6H_{12}N_2 + HCl$. Äußerst zerfließlich (K.). — $C_6H_{12}N_2 + HBr$. Hygroskopisch (K.). — $C_6H_{12}N_2 + HCl + AuCl_3$. F: 126—127°; schwer löslich in kaltem Wasser (K.). — $C_6H_{12}N_2 + HCl + 5HgCl_2$. F: 163—165° (K.). — $2C_6H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rote Prismen. F: 162—164°; leicht löslich in Wasser (K.). — Pikrat $C_6H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 124—126° (K.).

6. ***4(bezw. 5)-Methyl-2-äthyl-Δ^2-imidazolin*** $C_6H_{12}N_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot HC\text{—}N \\ H_2\dot{C}\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!C\cdot C_2H_5$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot HC\cdot NH \\ H_2\dot{C}\text{—}N \end{matrix}\!\!>\!C\cdot C_2H_5$. *B.* Neben N.N'-Dipropionyl-propylendiamin bei der Destillation von Propylendiamin-hydrochlorid mit Natriumpropionat (BAUMANN, *B.* **28**, 1178). — Flüssigkeit. Kp_{32}: 130°. Löslich in Wasser. — Gibt eine Benzoylverbindung vom Schmelzpunkt 205°. — $C_6H_{12}N_2 + HCl + AuCl_3$. Nadeln (aus Wasser).

F: 125°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_6H_{12}N_2 + HCl + 5HgCl_2$. Tafeln. F: 172°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_6H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Säulen. F: 188° (Zers.). — Pikrat $C_6H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 132°.

7. 2.4.6-Trimethyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyrimidin $C_7H_{14}N_2$ =

$H_2C<\begin{matrix}CH(CH_3)-N \\ CH(CH_3)\cdot NH\end{matrix}>C\cdot CH_3$.

a) Höherschmelzende Form, trans(?)-Form. *B.* Beim Erhitzen der β-Form des 2.4-Diamino-pentan-hydrochlorids (Bd. IV, S. 268) mit geschmolzenem Natriumacetat (HARRIES, HAGA, *B.* 32, 1198). — Nadeln oder Prismen. F: 102°. Sublimiert unter 20 mm Druck bei 60—80°. Schwer löslich in Äther. Ist sehr hygroskopisch. Erstarrt an der Luft zu einem Carbaminat. — $C_7H_{14}N_2 + HNO_3$. Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 250° bis 251° (Zers.).

b) Niedrigerschmelzende Form, cis(?)-Form. *B.* Beim Erhitzen der α-Form des 2.4-Diamino-pentan-hydrochlorids mit geschmolzenem Natriumacetat (HARRIES, HAGA, *B.* 32, 1194). — Platten. F: ca. 73°. Kp_{20}: ca. 100°. Ist sehr hygroskopisch und zieht an der Luft begierig Kohlensäure an. — $C_7H_{14}N_2 + HNO_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 194°. Unlöslich in Äther.

8. Stammkerne $C_8H_{16}N_2$.

1. *Stammkern* $C_8H_{16}N_2 = H_2C<\begin{matrix}C(CH_3)_2\cdot NH\cdot CH_2 \\ C(CH_3)=N-CH_2\end{matrix}$. *B.* Bei der Einw. von Äthylendiaminhydrat auf Phoron (Bd. I, S. 751) oder Mesityloxyd (Bd. I, S. 736) in wäßr. Lösung (GUARESCHI, *Atti Accad. Torino* 29, 694; *C.* 1894 II, 198). — Öl von intensivem Geruch. Raucht an der Luft. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Aceton und Äthylendiamin. — $C_8H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Granatrote Krystalle (aus Wasser). F: 213—214° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther und Alkohol. — $C_8H_{16}N_2 + 2HCNS + Pt(CNS)_4$. Rote Nadeln. F: 151—152°. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther.

2. *3-Methyl-6-isopropyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridazin* $C_8H_{16}N_2$ = $\begin{matrix}H_2C-C(CH_3)=N \\ H_2C\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot NH\end{matrix}$.

1-Phenyl-3-methyl-6-isopropyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyridazin $C_{14}H_{20}N_2$ = $\begin{matrix}H_2C-C(CH_3)=N \\ H_2C\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot N\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Beim Versetzen von 2-Methyl-hepten-(2)-on-(6) (Bd. I, S. 741) mit Phenylhydrazin und nachfolgenden Erhitzen des (nicht näher beschriebenen) Phenylhydrazons im Vakuum auf ca. 130° (VERLEY, *Bl.* [3] 17, 177). Beim Zugeben von Phenylhydrazin zu 2-Methyl-heptanol-(3)-on-(6) (Bd. I, S. 841) und Erhitzen des Reaktionsprodukts im Vakuum (V., *Bl.* [3] 17, 191). — Gelbliches Öl. Kp_{23}: 192—193°; D^0: 0,985; löslich in Säuren; oxydiert sich rasch an der Luft zu einer gelben, harzigen Masse (V., *Bl.* [3] 17, 178).

3. *4.4-Dimethyl-5-isopropyl-Δ²-pyrazolin* $C_8H_{16}N_2$ = $\begin{matrix}(CH_3)_2C-CH\cdot CH(CH_3)_2 \\ HC:N\cdot NH\end{matrix}$.

B. Aus Isobutyraldazin (Bd. I, S. 674) durch Einw. von konz. Salzsäure, rauchender Jodwasserstoffsäure oder Maleinsäure (FRANKE, *M.* 20, 849, 858). — Öl von intensivem, an Campher und Ammoniak erinnerndem Geruch. Wird bei —20° nicht fest. Kp: 202,5° (korr.). Löslich in Säuren. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat-Lösung unter Kühlung Diisopropylketon, eine Verbindung $C_8H_{14}ON_2$ [Krystalle; sublimiert bei gewöhnlicher Temperatur in Nadeln; Kp: 245°; löslich in Wasser, Alkohol und Äther], α-Oxyisobuttersäure, Isobuttersäure, Oxalsäure, Essigsäure, Aceton und andere Produkte. Wird durch Chromsäuregemisch und saure Kaliumpermanganat-Lösung vollständig zersetzt. Ist beständig gegen Reduktionsmittel, wie Natriumamalgam und Natrium in siedendem Alkohol. Addiert Brom und Äthyljodid. — $C_8H_{16}N_2 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (F., *M.* 20, 858; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 584). F: 149,5° (korr.) (F., *M.* 20, 863). Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther (F., *M.* 19, 532). — $C_8H_{16}N_2 + HI$. Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther (F., *M.* 20, 859). — $2C_8H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelber Niederschlag. F: 146° (Zers.) (F., *M.* 19, 533; 20, 853).

1-Acetyl-4.4-dimethyl-5-isopropyl-Δ²-pyrazolin $C_{10}H_{18}ON_2$ = $(CH_3)_2C$——$CH \cdot CH(CH_3)_2$ / $HC:N \cdot N \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4.4-Dimethyl-5-isopropyl-Δ²-pyrazolin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (Franke, *M.* **20**, 863). — Öl. Kp_{13}: 120—125°.

1-Benzoyl-4.4-dimethyl-5-isopropyl-Δ²-pyrazolin $C_{15}H_{20}ON_2$ = $(CH_3)_2C$——$CH \cdot CH(CH_3)_2$ / $HC:N \cdot N \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4.4-Dimethyl-5-isopropyl-Δ²-pyrazolin und Benzoylchlorid in 10%iger Natronlauge (Franke, *M.* **20**, 864). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 70°.

4. ***5-Methyl-3.5-diäthyl-Δ²-pyrazolin*** $C_8H_{16}N_2$ = H_2C——$C(CH_3) \cdot C_2H_5$ / $C_2H_5 \cdot C:N \cdot NH$. *B.* Beim Erwärmen von Methyläthylketazin mit Maleinsäure auf dem Wasserbad (Curtius, Zinkeisen, *J. pr.* [2] **58**, 318). — Öl. Kp_{14}: 78—80°; Kp_{30}: 90—93°. D^{18}: 0,898. — Gibt beim Aufbewahren an der Luft unter Stickstoff-Entwicklung eine Verbindung $C_8H_{14}O$ (vielleicht 3-Methyl-hepten-(3)-on-(5), Bd. I, S. 744).

9. 3-α-Pyrrolidyl-piperidin, 2-β-Piperidyl-pyrrolidin, Norhexahydronicotin $C_9H_{18}N_2$, Formel I.

3-[N-Methyl-α-pyrrolidyl]-piperidin, 1-Methyl-2-β-piperidyl-pyrrolidin, Hexahydronicotin $C_{10}H_{20}N_2$, Formel II. *B.* Neben anderen Produkten bei der Reduktion von Nicotin (S. 110) mit Natrium in Alkohol (Blau, *B.* **26**, 630, 1031; vgl. Liebrecht, *B.* **19**, 2590; Pinner, *B.* **26**, 768). — F: ca. 37°; Kp: 244,5—245,5° (korr.) (B.). — $C_{10}H_{20}N_2$ + 2HCl. Zerfließlich (B.). — $C_{10}H_{20}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Krystalle. F: 188—191° (Zers.);

I: H_2C——CH_2 / $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH$—$HC \cdot NH \cdot CH_2$ / $H_2C \cdot NH \cdot CH_2$

II: H_2C——CH_2 / $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH$—$HC \cdot N(CH_3) \cdot CH_2$ / $H_2C \cdot NH \cdot CH_2$

III: H_2C——CH_2 / H_2C—CH_2—CH—$HC \cdot N(CH_3) \cdot CH_2$ / $H_2C \cdot N(NO) \cdot CH_2$

sehr schwer löslich in Wasser (B.). — $C_{10}H_{20}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 226—228° (Zers.); sehr schwer löslich in Wasser (B.). — Pikrat $C_{10}H_{20}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 201°; sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (B.).

N-Nitroso-hexahydronicotin $C_{10}H_{19}ON_3$, Formel III. *B.* Beim Erwärmen von Hexahydronicotin mit Kaliumnitrit in verd. Salzsäure (Blau, *B.* **26**, 1033). — Öl. Ziemlich leicht löslich in Wasser mit alkal. Reaktion. — Gibt ein Chloroplatinat, das sich bei 150° bis 152° zersetzt, und ein Pikrat vom Schmelzpunkt 140°.

10. Stammkerne $C_{10}H_{20}N_2$.

1. ***5-Methyl-3.5-dipropyl-Δ²-pyrazolin*** $C_{10}H_{20}N_2$ = H_2C——$C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ / $C_2H_5 \cdot CH_2 \cdot C:N \cdot NH$. *B.* Durch Erwärmen von Methylpropylketazin (Bd. I, S. 677) mit Maleinsäure bei Gegenwart von etwas Alkohol auf dem Wasserbad (Curtius, Zinkeisen, *J. pr.* [2] **58**, 322). — Öl. Kp_{14}: 101—103°; Kp_{30}: 113—115°. D^{10}: 0,888; D^{18}: 0,884. n_D: 1,463. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Wasser. — Ist beständig gegen siedende verdünnte Schwefelsäure.

2. ***Dipiperidyl-(2.2′), α.α-Dipiperidyl*** $C_{10}H_{20}N_2$ = $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2$ $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2$ / $H_2C \cdot NH \cdot CH$—$HC \cdot NH \cdot CH_2$. *B.* Bei wiederholtem Behandeln von α.α-Dipyridyl (S. 199) mit Natrium in siedendem Isoamylalkohol (Blau, *M.* **10**, 383). — Sehr hygroskopische, stark basische Masse. Kp: 259° (korr.). — $C_{10}H_{20}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2,5H_2O$. Nadeln und Tafeln.

1.1′-Dinitrosoderivat $C_{10}H_{18}O_2N_4$ = $ON \cdot NC_5H_9 \cdot C_5H_9N \cdot NO$. *B.* Aus Dipiperidyl-(2.2′) und Kaliumnitrit in verd. Schwefelsäure (Blau, *M.* **10**, 386). — Krystalle (aus Alkohol). F: 159°. Löslich in Äther.

3. ***Dipiperidyl-(2.3′), α.β-Dipiperidyl*** $C_{10}H_{20}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von α.β-Dipyridyl (S. 200) mit Natrium und Alkohol (Blau, *M.* **13**, 333). — F: 68° bis 69°. Kp: 267—268° (korr.). Zieht an der Luft rasch Wasser

$H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2$ / $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH$—$HC \cdot NH \cdot CH_2$ / $H_2C \cdot NH \cdot CH_2$

und Kohlensäure an. Reagiert stark alkalisch. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in kaltem Äther. — $C_{10}H_{20}N_2+2HCl$. Krystalle. Schmilzt nicht bis 300° und sublimiert bei höherem Erhitzen. — $C_{10}H_{20}N_2+2HCl+2AuCl_3$. Hellgelbe Krystalle. F: 211—212°. — $C_{10}H_{20}N_2+2HCl+PtCl_4+2H_2O$. Orangegelbe Krystalle (aus Wasser und einer Spur Salzsäure). F: 237—238°. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_{10}H_{20}N_2+2C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 215°.

1.1'-Dinitrosoderivat $C_{10}H_{18}O_2N_4 = ON\cdot NC_5H_9\cdot C_5H_9N\cdot NO$. *B.* Aus Dipiperidyl-(2.3') und Kaliumnitrit in verd. Schwefelsäure (BLAU, *M.* **13**, 338). — Krystalle (aus Äther + wenig Alkohol). F: 87,5—88,5°. Sehr schwer löslich in Wasser.

4. ***Dipiperidyl-(4.4'), γ.γ-Dipiperidyl*** $C_{10}H_{20}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von γ.γ-Dipyridyl mit Natrium in Isoamylalkohol (AHRENS, *B.* **24**, 1479). — Nadeln (aus Äther). F: ca. 160°. Zieht an der Luft Wasser und Kohlensäure an. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform. — $C_{10}H_{20}N_2+2HCl+2AuCl_3$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 220°. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln. F: 226—227° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser. — $C_{10}H_{20}N_2+2HCl+PtCl_4$. Nadeln und Blättchen. Schmilzt nicht bis 285°.

```
H2C—CH2 H2C—CH2
HN   CH——HC   NH
H2C—CH2 H2C—CH2
```

1-Benzoyl-dipiperidyl-(4.4') $C_{17}H_{24}ON_2$, Formel I. *B.* Neben anderen Produkten aus N-Benzoyl-piperidin (Bd. XX, S. 46) und Natrium in Äther (AHRENS, *B.* **31**, 2279). — Dickes, gelbes Öl. Kp_{21}: 224°.

```
     H2C—CH2 H2C—CH2                      H2C—CH2 H2C—CH2
I.   HN   CH——HC   N·CO·C6H5     II.  C6H5·CO·N   CH——HC   N·CO·C6H5
     H2C—CH2 H2C—CH2                      H2C—CH2 H2C—CH2
```

1.1'-Dibenzoyl-dipiperidyl-(4.4') $C_{24}H_{28}O_2N_2$, Formel II. *B.* Neben anderen Produkten aus N-Benzoyl-piperidin und Natrium in Äther (AHRENS, *B.* **31**, 2279). — Krystalle (aus verd. Alkohol).

1.1'-Dinitroso-dipiperidyl-(4.4') $C_{10}H_{18}O_2N_4 = ON\cdot NC_5H_9\cdot C_5H_9N\cdot NO$. *B.* Aus Dipiperidyl-(4.4') und Natriumnitrit in Salzsäure (AHRENS, *B.* **24**, 1479). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 141—143°.

11. **3.3'-Dimethyl-dipiperidyl-(4.4')** $C_{12}H_{24}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 3.3'-Dimethyl-dipyridyl-(4.4') (S. 204) mit Natrium (STOEHR, WAGNER, *J. pr.* [2] **48**, 14). — Langsam krystallisierendes Öl. Kp: 299—300° (korr.). Zieht an der Luft rasch Wasser und Kohlensäure an. Leicht löslich in Alkohol und Äther; sehr leicht löslich in Wasser mit stark alkalischer Reaktion. — $C_{12}H_{24}N_2+2HCl$. Nadeln. Schmilzt nicht bis 290°. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — $C_{12}H_{24}N_2+2HI+CdI_2$. Krystalle. F: 270—272°. Schwer löslich in Wasser. — $C_{12}H_{24}N_2+2HCl+4HgCl_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 210—211°. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $C_{12}H_{24}N_2+2HCl+PtCl_4+2{,}5H_2O$. Rotgelbe Blättchen. F: 256—258°. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

```
H2C—CH·CH3  CH3·HC—CH2
HN   CH——————HC   NH
H2C—CH2        H2C—CH2
```

12. **α.γ-Di-α-piperidyl-propan, Di-α-pipecolyl-methan** $C_{13}H_{26}N_2 =$

```
H2C·CH2·CH2                 H2C·CH2·CH2
H2C·NH·CH·CH2·CH2·CH2·HC·NH·CH2
```

B. Durch Reduktion von α.γ-Di-α-pyridyl-propan (S. 205) mit überschüssigem Natrium und Alkohol (LADENBURG, *B.* **21**, 3101). — Krystallinische Masse von schwachem, an Piperidin erinnerndem Geruch. F: 52—54°. Kp_{26}: 195°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Äther und Benzol, sehr leicht in Alkohol. — $C_{13}H_{26}N_2+2HCl$. Zerfließliche Nadeln.

α.γ-Bis-[N-methyl-α-piperidyl]-propan, Bis-[N-methyl-α-pipecolyl]-methan $C_{15}H_{30}N_2 = CH_3\cdot NC_5H_9\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_5H_9N\cdot CH_3$. *B.* Neben α.γ-Bis-[N-methyl-α-piperidyl]-propan-bis-jodmethylat beim Kochen von α.γ-Di-α-piperidyl-propan mit Methyljodid in Methanol (LADENBURG, *B.* **21**, 3102). — $C_{15}H_{30}N_2+2HCl+2AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 170—171°.

Bis-hydroxymethylat $C_{17}H_{38}O_2N_2 = (HO)(CH_3)_2NC_5H_9\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C_5H_9N(CH_3)_2\cdot OH$. — Dijodid $C_{17}H_{36}N_2I_2$. *B.* s. bei α.γ-Bis-[N-methyl-α-piperidyl]-propan. Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser (LADENBURG, *B.* **21**, 3102).

13. Stammkerne $C_{16}H_{32}N_2$.

1. *5-Methyl-3.5-di-n-hexyl-Δ^2-pyrazolin* $C_{16}H_{32}N_2$ = $\begin{matrix} H_2C\text{---}C(CH_3)\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot[CH_2]_5\cdot C:N\cdot NH \end{matrix}$. *B.* In geringer Menge aus Methyl-n-hexyl-ketazin (Bd. I, S. 705) beim Erwärmen mit Maleinsäure in Gegenwart von etwas Alkohol auf dem Wasserbad (CURTIUS, ZINKEISEN, *J. pr.* [2] **58**, 324). — Gelbes Öl. Wurde nicht rein erhalten.

2. *4.6.6.4'.6'.6'-Hexamethyl-dipiperidyl-(3.3')* $C_{16}H_{32}N_2$ = $\begin{matrix} H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot CH\text{---}HC\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2 \\ (CH_3)_2C\text{---}NH\text{---}CH_2 \quad H_2C\text{---}NH\text{---}C(CH_3)_2 \end{matrix}$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Reduktion von 6-Oxo-2.2.4-trimethyl-5-cyan-1.2.3.6-tetrahydro-pyridin (Bd. XXII, S. 296) mit Natrium in siedendem Isoamylalkohol (ISSOGLIO, *Atti Accad. Torino* **43**, 1111; *C.* **1908** II, 1444). — Dickes Öl. Kp_{745}: 266—267°. D^{15}: 0,869. Sehr leicht löslich in Äther, löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{16}H_{32}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Blättchen. F: 183—184°. — $C_{16}H_{32}N_2 + 2HCl + HgCl_2$. Prismen. F: 270° (Zers.). — $C_{16}H_{32}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Gelbe Blättchen. F: 262° (Zers.). — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 230°.

1.4.6.6.4'.6'.6'-Heptamethyl-dipiperidyl-(3.3')-hydroxymethylat $C_{18}H_{38}ON_2$ = $HNC_5H_6(CH_3)_3\cdot C_5H_6(CH_3)_3N(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 4.6.6.4'.6'.6'-Hexamethyl-dipiperidyl-(3.3') und 2 Mol Methyljodid in Methanol auf dem Wasserbad (ISSOGLIO, *Atti Accad. Torino* **43**, 1114; *C.* **1908** II, 1444). — Jodid $C_{18}H_{37}N_2\cdot I$. Sirupöses Öl. Löslich in Wasser, Alkohol, Methanol, Benzol und Aceton, unlöslich in Äther. Liefert mit feuchtem Silberoxyd die freie Base. — $C_{18}H_{37}N_2\cdot Cl + HCl + PtCl_4$. Gelbliche Blättchen. F: 214°.

1.4.6.6.1'.4'.6'.6'-Oktamethyl-dipiperidyl-(3.3')-bis-hydroxymethylat $C_{20}H_{44}O_2N_2$ = $(HO)(CH_3)_2NC_5H_6(CH_3)_3\cdot C_5H_6(CH_3)_3N(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Das Dijodid entsteht beim Erhitzen von 4.6.6.4'.6'.6'-Hexamethyl-dipiperidyl-(3.3') mit 4 Mol Methyljodid in Methanol im Rohr auf 100° (ISSOGLIO, *Atti Accad. Torino* **43**, 1116; *C.* **1908** II, 1444). — Dijodid $C_{20}H_{42}N_2I_2$. Blättchen (aus Methanol). F: 236—237°. Löslich in Wasser, Alkohol, Methanol, Aceton, unlöslich in Äther. Liefert mit feuchtem Silberoxyd die freie Base. — $C_{20}H_{42}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Gelbe Blättchen. F: 227—228°.

C. Stammkerne $C_nH_{2n-2}N_2$.

1. Stammkerne $C_3H_4N_2$.

1. *Pyrazol* $C_3H_4N_2$ = $\begin{matrix} HC\text{---}CH \\ \|^4_5 \quad _1 \quad ^3_2\| \\ HC\cdot NH\cdot N \end{matrix}$.

Literatur: G. COHN, Tabellarische Übersicht der Pyrazolderivate [Braunschweig 1897]; J. SCHMIDT, Über die Pyrazolgruppe (AHRENSsche Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Bd. IV [Stuttgart 1899], S. 115).

Das Molekulargewicht wurde vaporimetrisch bestimmt (BUCHNER, *B.* **22**, 2165). — *B.* Beim Kochen von Propargylaldehyd-diäthylacetal mit wäßr. Hydrazinsulfat-Lösung (CLAISEN, *B.* **36**, 3666). Entsteht in geringer Menge bei Einw. von Epichlorhydrin auf Hydrazinhydrat und Erwärmen des Reaktionsprodukts (vielleicht $H_2C\overset{}{\underset{O}{<>}}CH\cdot CH_2\cdot NH\cdot NH_2$) mit Zinkchlorid auf dem Wasserbad (BALBIANO, *G.* **20**, 462; *B.* **23**, 1105). Bei der Addition von Diazomethan an Acetylen in eisgekühlter ätherischer Lösung (v. PECHMANN, *B.* **31**, 2950; vgl. MAZZARA, BORGO, *R. A. L.* [5] **15** I, 705; *G.* **36** II, 350). Durch Einw. von Brom auf Δ^2-Pyrazolin in Chloroform (CURTIUS, WIRSING, *J. pr.* [2] **50**, 544). Beim Erhitzen von Pyrazol-carbonsäure-(3 bezw. 5) (Syst. No. 3643) (KNORR, D. R. P. 74619; *Frdl.* **3**, 938; K., MACDONALD, *A.* **279**, 231; v. ROTHENBURG, *B.* **27**, 956; *J. pr.* [2] **52**, 46; BUCHNER, HACHUMIAN, *B.* **35**, 42). Beim Erhitzen des Silbersalzes der Δ^2-Pyrazolin-dicarbonsäure-(3.5) (Syst. No. 3666) im Kohlendioxyd-Strom (BU., PAPENDIECK, *A.* **273**, 237). Beim Erhitzen von Pyrazol-dicarbonsäure-(3.4 bezw. 4.5) (Syst. No. 3667) über den Schmelzpunkt (v. PECHMANN, SEEL, *B.* **32**, 2300). Bei der Destillation von Pyrazol-dicarbonsäure-(3.5) (Syst. No. 3667) (MARCHETTI, *G.* **22** II, 362; KNORR, D. R. P. 74619; *Frdl.* **3**, 939). Beim Erhitzen des Silbersalzes der Pyrazol-dicarbonsäure-(3.5) im Kohlendioxyd-Strom (BU., PAPENDIECK, *A.* **273**, 251). Beim Erhitzen des Silbersalzes der Δ^2-Pyrazolin-tricarbonsäure-(3.4.5) (Syst. No. 3687) im Kohlendioxyd-Strom (BU., WITTER, *A.* **273**, 244). Bei allmählichem Erhitzen von Pyrazol-tricarbonsäure-(3.4.5) (Syst. No. 3687) auf 230—240° (BUCHNER, *B.* **22**, 846; BU., FRITSCH, *A.* **273**, 253; BU., v. D. HEIDE, *B.* **34**, 348). — Nadeln oder Prismen (aus Ligroin).

Besitzt pyridinähnlichen Geruch und bitteren Geschmack (Bu., F., *A.* **273**, 257). F: 69—70° (Bu., *B.* **22**, 2165), 69,5—70° (Ba., *G.* **20**, 463; *B.* **23**, 1106). $Kp_{757,9}$: 186—188° (Ba., *G.* **20**, 463; *B.* **23**, 1106); Kp_{719}: 184—185° (Bu., *B.* **22**, 2165). Verdampft im Vakuum; sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol (Bu., *B.* **22**, 846). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: Bu., *B.* **22**, 846. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25° (berechnet aus der durch Verseifung von Äthylformiat bestimmten Hydrolysenkonstante des Hydrochlorids): $3,0 \times 10^{-12}$ (Dedichen, *B.* **39**, 1845). Die wäßr. Lösung reagiert neutral (Bu., *B.* **22**, 2165). — Versetzt man eine wäßr. Pyrazol-Lösung mit Quecksilberchlorid, so entsteht eine in Alkohol und siedendem Wasser unlösliche, in Salzsäure leicht lösliche Verbindung $C_3H_3N_2ClHg = C_3H_3N_2(HgCl)$ (Bu., F., *A.* **273**, 260). — $AgC_3H_3N_2$. Niederschlag. Schwer löslich in Wasser (Bu., *B.* **22**, 2166). — $C_3H_4N_2 + HCl$. Hygroskopische Nadeln. Erweicht bei 94° und schmilzt bei 104° (Bu., F., *A.* **273**, 257). — $2C_3H_4N_2 + H_2SO_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 134°; sehr leicht löslich in Wasser (Bu., F., *A.* **273**, 258). — $C_3H_4N_2 + HNO_3$. *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in die äther. Lösung von Pyrazol (Bu., F., *A.* **273**, 258). Nadeln. F: 148°. — $C_3H_4N_2 + HCl + AuCl_3$. Gelber, krystallinischer Niederschlag (Bu., F., *A.* **273**, 259). — $2C_3H_4N_2 + PtCl_4$. *B.* Durch Kochen von Pyrazol mit Natriumchloroplatinat in wäßr. Lösung oder durch Kochen von wasserfreiem Pyrazolchloroplatinat mit Wasser (Ba., *R. A. L.* [5] 1 II, 367). Hellgelbes Krystallpulver. Zersetzt sich bei 230° bis 240°. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Benzol. — $2C_3H_4N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. *B.* Aus Pyrazol und Platinchlorid in salzsaurer Lösung (Ba., *G.* **20**, 463; *B.* **23**, 1106). Gelbrote Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol. Wird bei 100° krystallwasserfrei. Geht beim Erhitzen auf 200—210° in die Verbindung $C_6H_6N_4Cl_2Pt = (C_3H_3N_2)_2PtCl_2$ [hellgelbes Pulver; zerfällt bei stärkerem Erhitzen, ohne zu schmelzen; unlöslich in Wasser] über. — Pikrat $C_3H_4N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 159—160° (Ba., *G.* **20**, 465; *B.* **23**, 1107; Marchetti, *G.* **22** II, 363). Löslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser (Ba.). — Oxalat $C_3H_4N_2 + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 192° (Zers.) (Bu., F., *A.* **273**, 259).

1-Methyl-pyrazol $C_4H_6N_2 = \begin{matrix} HC\text{———}CH \\ \| \qquad\quad \| \\ HC\cdot N(CH_3)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Pyrazolsilber und Methyljodid in Äther im Rohr auf 120° (Buchner, *B.* **22**, 2166; B., Fritsch, *A.* **273**, 261). Bei der trocknen Destillation von 1.2-Dimethyl-pyrazoliumjodid (Dedichen, *B.* **39**, 1846). — Öl von pyridinähnlichem Geruch. Kp: 126—127° (Knorr, *B.* **28**, 716), 127° (D.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25° (berechnet aus der durch Verseifung von Äthylformiat bestimmten Hydrolysenkonstante des Hydrochlorids): $1,1 \times 10^{-12}$ (D.). — $2C_4H_6N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Orangerote Prismen. F: 196—198° (Zers.) (B., F.).

1.2 - Dimethyl - pyrazoliumhydroxyd $C_5H_{10}ON_2 = \begin{matrix} HC\text{———}CH \\ \| \qquad\quad \| \\ HC\cdot N(CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot OH \end{matrix}$. — Jodid $C_5H_9N_2\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol Pyrazol mit 2 Mol Methyljodid in Äther auf 120° (Buchner, Fritsch, *A.* **273**, 262), auf 120—130° (Dedichen, *B.* **39**, 1846). Prismen (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (Johnsen, *C.* **1907** I, 1587; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 574). F: 190° (B., F.; D.). Liefert beim Kochen mit Kalilauge N.N'-Dimethyl-hydrazin, Ameisensäure und eine Base $C_4H_{10}N_2$ (Knorr, Köhler, *B.* **39**, 3258).

1-Phenyl-pyrazol $C_9H_8N_2 = \begin{matrix} HC\text{———}CH \\ \| \qquad\quad \| \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Man kocht 1 Mol $\beta.\gamma$-Dichlorpropylalkohol mit 3 Mol Phenylhydrazin in Benzol, erhitzt nach Entfernung des ausgeschiedenen Ammoniumchlorids und Verjagen des Benzols auf 120—123° und destilliert mit verd. Schwefelsäure (Alvisi, *G.* **22** I, 161). Entsteht in ähnlicher Weise auch aus symm. Dichlorisopropylalkohol und Phenylhydrazin oder aus 1.2.3-Tribrom-propan und Phenylhydrazin (Alvisi, *G.* **22** I, 159, 165). Beim Kochen von Propargylaldehyd-diäthylacetal mit salzsaurem Phenylhydrazin (Claisen, *B.* **36**, 3666). Man kocht Epichlorhydrin mit Phenylhydrazin in Benzol-Lösung und destilliert das mit Schwefelsäure angesäuerte Reaktionsprodukt im Dampfstrom (Balbiano, *G.* **17**, 177; **18**, 356; **19**, 128; vgl. Gerhard, *B.* **24**, 352). Durch Reduktion von 1-Phenyl-pyrazolon-(5) mit Phosphortribromid und gelbem Phosphor im Rohr bei 215—225° (Stoermer, Martinsen, *A.* **352**, 333). Bei längerem Kochen von 1-Phenyl-pyrazol-dicarbonsäure-(4.5) (Syst. No. 3667) (Claisen, *A.* **295**, 320) oder von 1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3643) (Knorr, Laubmann, *B.* **22**, 180). — Goldgelbes Öl. Erstarrt im Kältegemisch zu Nadeln, die bei 11—11,5° schmelzen; $Kp_{765,4}$: 246,5° (korr.) (B., *G.* **18**, 357, 375); Kp_{757}: 246—247° (korr.) (K., L.). D_0^{15}: 1,1138; D_{15}^{15}: 1,1125[1]); $D_0^{99,7}$: 1,0451

[1]) Hier muß ein Druckfehler im Original vorliegen.

(B., *G.* **18**, 357). Löslich in Alkohol und Äther (B., *G.* **17**, 178), schwer löslich in warmem, unlöslich in kaltem Wasser (B., *G.* **18**, 357). Kryoskopisches Verhalten in Diphenyl und in Naphthalin: PADOA, *R. A. L.* [5] **12** I, 396. Wird aus der Lösung in rauchender Salzsäure durch Wasser unverändert wieder ausgefällt (B., *G.* **17**, 179). — Wird von Natrium und siedendem absolutem Alkohol zu 1-Phenyl-Δ^2-pyrazolin (S. 29) und N-Phenyl-trimethylendiamin reduziert (B., *G.* **18**, 358; **19**, 689). — Chloroaurat. Goldgelbe Nadeln (aus alkoholhaltiger, konzentrierter Salzsäure). F: 180,5—181,5° (ST., M.). — $2C_9H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Rotgelbe Prismen (aus Wasser) (B., *G.* **17**, 179; **18**, 357). Wird beim Erhitzen auf 100—110° krystallwasserfrei; geht beim Erhitzen auf 150—160° in die Verbindung $(C_9H_7N_2)_2PtCl_2$ (s. u.) über (B., *R. A. L.* [4] 7 II, 27).

Verbindung $C_{18}H_{14}N_4Cl_2Pt = (C_9H_7N_2)_2PtCl_2$. *B.* Beim Erhitzen des Platinsalzes des 1-Phenyl-pyrazols $2C_9H_8N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ auf 150—160° (B., *R. A. L.* [4] 7 II, 27). Beim Kochen von 1 Mol Natriumchloroplatinat Na_2PtCl_6, gelöst in Wasser, mit 2 Mol 1-Phenyl-pyrazol (B., *R. A. L.* [4] 7 II, 31). — Hellgelbes Pulver. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in siedendem starkem Alkohol (B., *R. A. L.* [4] 7 II, 27). — Wird durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° nicht verändert (B., *R. A. L.* [4] 7 II, 27). Durch anhaltendes Erwärmen mit Königswasser auf 100° entsteht eine Verbindung $C_{18}H_6N_4Cl_{10}Pt = (C_9H_3N_2Cl_4)_2PtCl_2$; beim Erhitzen mit Schwefelwasserstoffwasser auf 100° wird 1-Phenyl-pyrazol zurückgebildet (B., *R. A. L.* [5] 1 II, 371, 373).

2-Methyl-1-phenyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{10}H_{12}ON_2$ = $\begin{matrix} HC & \text{———} & CH \\ \| & & \| \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot & & N(CH_3)\cdot OH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC & \text{=====} & CH \\ | & & | \\ HC:N(C_6H_5)(OH)\cdot & & N\cdot CH_3 \end{matrix}$. — Jodid $C_{10}H_{11}N_2\cdot I$. *B.* Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von 1-Phenyl-pyrazol und Methyljodid im Rohr auf 100° (BALBIANO, MARCHETTI, *G.* **23** I, 486). Blätter (aus Wasser). F: 178—179° (Zers.); leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (B., M.). Beim Erhitzen auf 240—300° entsteht 1-Phenyl-4-methylpyrazol (S. 65) (B., M.). Beim Behandeln mit heißer $50^0/_0$iger Kalilauge, durch die gleichzeitig Wasserdampf und Stickstoff geleitet werden, erhält man N-Methyl-N'-phenyl-hydrazin (KNORR, WEIDEL, *B.* **42**, 3523).

2-Äthyl-1-phenyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{11}H_{14}ON_2$ = $\begin{matrix} HC & \text{———} & CH \\ \| & & \| \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot & & N(C_2H_5)\cdot OH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC & \text{=====} & CH \\ | & & | \\ HC:N(C_6H_5)(OH)\cdot & & N\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. — Jodid $C_{11}H_{13}N_2\cdot I$. *B.* Bei Einw. von Äthyljodid auf 1-Phenyl-pyrazol bei 100° (BALBIANO, *G.* **17**, 179). Prismen (aus Wasser). F: 116—117°; schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (B.). Liefert bei der Behandlung mit heißer $50^0/_0$iger Kalilauge, durch die gleichzeitig Wasserdampf und Stickstoff geleitet werden, N-Äthyl-N'-phenyl-hydrazin (KNORR, WEIDEL, *B.* **42**, 3528).

1-o-Tolyl-pyrazol $C_{10}H_{10}N_2$ = $\begin{matrix} HC & \text{———} & CH \\ \| & & \| \\ HC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot & & N \end{matrix}$. *B.* Man kocht 1 Mol Epichlorhydrin mit 2 Mol o-Tolylhydrazin in Benzol mehrere Stunden, destilliert das Benzol ab, erhitzt den Rückstand auf 140—150° und destilliert im Dampfstrom (BALBIANO, *G.* **18**, 368). — Gelbliches Öl. Erstarrt noch nicht bei —10°; $Kp_{754,1}$: 246,5° (korr.); D_0^0: 1,0868; D_4^{18}: 1,0746; D_{15}^{15}: 1,0753; $D_0^{100,4}$: 0,9984 (B., *G.* **18**, 369). — Wird beim Kochen mit Natrium und Alkohol nicht verändert (B., *G.* **18**, 370). — $2C_{10}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Prismen. F: 200—201° (Zers.); schwer löslich in kaltem Wasser (B., *G.* **18**, 369). Geht beim Erhitzen auf 160—170° in die Verbindung $C_{20}H_{18}N_4Cl_2Pt = (C_{10}H_9N_2)_2PtCl_2$ [hellgelbes Pulver; unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol] über (B., *R. A. L.* [4] 7 II, 27).

2-Äthyl-1-o-tolyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{12}H_{16}ON_2$ = $\begin{matrix} HC & \text{———} & CH \\ \| & & \| \\ HC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot & & N(C_2H_5)\cdot OH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC & \text{=====} & CH \\ | & & | \\ HC:N(C_6H_4\cdot CH_3)(OH)\cdot & & N\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. — Jodid $C_{12}H_{15}N_2\cdot I$. Nadeln (aus Wasser). F: 98° bis 100° (B., *G.* **18**, 370). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther.

1-p-Tolyl-pyrazol $C_{10}H_{10}N_2$ = $\begin{matrix} HC & \text{———} & CH \\ \| & & \| \\ HC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot & & N \end{matrix}$. *B.* Analog 1-o-Tolyl-pyrazol (s. o.) (B., *G.* **18**, 362). — Blätter (aus Alkohol). F: 32,5—33° (korr.); $Kp_{756,9}$: 258—259° (korr.); löslich in Alkohol, Äther und Petroläther (B., *G.* **18**, 363). — Liefert beim Kochen mit Natrium und Alkohol 1-p-Tolyl-Δ^2-pyrazolin (S. 29) und N-p-Tolyl-trimethylendiamin (Bd. XII, S. 977) (B., *G.* **18**, 365, 366). — $2C_{10}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Rotgelbe Prismen (aus Wasser). Schmilzt krystallwasserfrei bei 183—184° (Zers.); schwer löslich

in kaltem, leicht in warmem Wasser; krystallisiert auch mit 3 und mit 5 H_2O (B., *G.* **18**, 363 Anm.). Geht beim Erhitzen auf 180° in die Verbindung $C_{20}H_{18}N_4Cl_2Pt$ = $(C_{10}H_9N_2)_2PtCl_2$ [hellgelbes Pulver; unlöslich in Wasser und siedendem Alkohol] über (B., *R. A. L.* [4] 7 II, 28).

2-Äthyl-1-p-tolyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{12}H_{16}ON_2$ = $\begin{matrix} HC & \text{———} & CH \\ \| & & \| \\ HC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot & & N(C_2H_5)\cdot OH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC & \text{===} & CH \\ | & & | \\ HC:N(C_6H_4\cdot CH_3)(OH)\cdot & & N\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. — Jodid $C_{12}H_{15}N_2\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol 1-p-Tolyl-pyrazol mit 1 Mol Äthyljodid im Rohr auf 100—110° (Balbiano, *G.* **18**, 364). Prismen. F: 104—105°; sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther.

1-Acetyl-pyrazol $C_5H_6ON_2$ = $\begin{matrix} HC & \text{———} & CH \\ \| & & \| \\ HC\cdot N(CO\cdot CH_3)\cdot & & N \end{matrix}$. *B.* Bei Einw. von 1 Mol Acetylchlorid auf 2 Mol Pyrazol in Äther (Knorr, *B.* **28**, 716). — Kp_{744}: 155—156° (korr.).

1-Benzoyl-pyrazol $C_{10}H_8ON_2$ = $\begin{matrix} HC & \text{———} & CH \\ \| & & \| \\ HC\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot & & N \end{matrix}$. *B.* Analog 1-Acetyl-pyrazol (K., *B.* **28**, 716). — Kp_{747}: 281° (korr.).

Pyrazol-carbonsäure-(1)-äthylester $C_6H_8O_2N_2$ = $\begin{matrix} HC & \text{———} & CH \\ \| & & \| \\ HC\cdot N(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot & & N \end{matrix}$. *B.* Bei Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf Pyrazol (K., *B.* **28**, 716). — Kp_{741}: 213° (korr.).

Pyrazol-carbonsäure-(1)-amid $C_4H_5ON_3$ = $\begin{matrix} HC & \text{———} & CH \\ \| & & \| \\ HC\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot & & N \end{matrix}$. *B.* Aus Kaliumcyanat und salzsaurem Pyrazol (K., *B.* **28**, 716). — Krystalle (aus Alkohol). F: 136,5°.

1-[2-Carboxy-phenyl]-pyrazol $C_{10}H_8O_2N_2$ = $\begin{matrix} HC & \text{———} & CH \\ \| & & \| \\ HC\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot & & N \end{matrix}$. *B.* Bei der Oxydation von 1-o-Tolyl-pyrazol mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung (Balbiano, *G.* **19**, 123). — Hellgelbe Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 138,5—139° (korr.). Löslich in warmem Wasser, in Alkohol und Äther. — $Ba(C_{10}H_7O_2N_2)_2$. Krystallkrusten. Löslich in Wasser.

1-[2-Carbäthoxy-phenyl]-pyrazol $C_{12}H_{12}O_2N_2$ = $\begin{matrix} HC & \text{———} & CH \\ \| & & \| \\ HC\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot & & N \end{matrix}$. *B.* Aus 1-[2-Carboxy-phenyl]-pyrazol beim Behandeln mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (Balbiano, *G.* **19**, 124). — Öl. Erstarrt noch nicht bei —10°. Kp: 308—310° (korr.). Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

1-[4-Carboxy-phenyl]-pyrazol $C_{10}H_8O_2N_2$ = $\begin{matrix} HC & \text{———} & CH \\ \| & & \| \\ HC\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot & & N \end{matrix}$. *B.* Analog 1-[2-Carboxy-phenyl]-pyrazol (B., *G.* **19**, 119). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 264—265° (korr.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in warmem Alkohol, in Äther und Essigsäure. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — $NaC_{10}H_7O_2N_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. — $Ba(C_{10}H_7O_2N_2)_2$. Blättchen (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

1-[4-Carbäthoxy-phenyl]-pyrazol $C_{12}H_{12}O_2N_2$ = $\begin{matrix} HC & \text{———} & CH \\ \| & & \| \\ HC\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot & & N \end{matrix}$. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von 1-[4-Carboxy-phenyl]-pyrazol in rauchender Salzsäure und absol. Alkohol (B., *G.* **19**, 121). — Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). F: 61—62° (korr.). Löslich in Alkohol und Äther.

2-Methyl-1-phenyl-5-chlor-pyrazoliumhydroxyd $C_{10}H_{11}ON_2Cl$ = $\begin{matrix} HC & \text{===} & CCl \\ | & & | \\ HC:N(CH_3)(OH)\cdot & & N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC & \text{———} & CCl \\ \| & & \| \\ HC\cdot N(CH_3)\cdot & & N(C_6H_5)\cdot OH \end{matrix}$. — Jodid $C_{10}H_{10}ClN_2\cdot I$. *B.* Man

läßt auf 1-Phenyl-pyrazolon-(5)-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3696) Phosphoroxychlorid einwirken, spaltet aus der entstandenen (nicht näher beschriebenen) 1-Phenyl-5-chlor-pyrazol-carbonsäure-(3) Kohlendioxyd ab und erhitzt das Reaktionsprodukt mit Methyljodid auf dem Wasserbad (MICHAELIS, BINDEWALD, *A.* **320**, 28). Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 172°.

4-Chlor-pyrazol $C_3H_3N_2Cl = \begin{array}{c} ClC\text{---}CH \\ \| \quad\quad \| \\ HC\cdot NH\cdot N \end{array}$. *B.* Bei Einw. von Chlorwasser auf Pyrazol (KNORR, *B.* **28**, 715 Anm. 1). Bei allmählichem Eintragen von Sulfurylchlorid in eine auf 0° abgekühlte Lösung von Pyrazol in Äther (MAZZARA, BORGO, *R. A. L.* [5] **15** I, 706; *G.* **36** II, 351). Man leitet in die wäßr. Lösung der Pyrazol-dicarbonsäure-(3.5) (Syst. No. 3667) Chlor ein und erhitzt die entstandene (nicht näher beschriebene) 4-Chlor-pyrazol-dicarbonsäure-(3.5) auf 285—286° (K., *B.* **28**, 715 Anm. 1). — Blättchen (aus Petroläther). Rhombisch bisphenoidisch (VIOLA, *R. A. L.* [5] **15** I, 708; *G.* **36** II, 353; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 573). F: 77° (M., B.), 69—71° (K.). Kp: 220° (korr.) (K.).

1-Methyl-4-chlor-pyrazol $C_4H_5N_2Cl = \begin{array}{c} ClC\text{---}CH \\ \| \quad\quad \| \\ HC\cdot N(CH_3)\cdot N \end{array}$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Chlor-pyrazol mit Methyljodid in methylalkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (M., B., *R. A. L.* [5] **15** I, 709; *G.* **36** II, 354). — Gelbe Flüssigkeit von durchdringendem Geruch. Erstarrt noch nicht bei —10°. Kp_{756}: 167°. Färbt sich am Licht rot.

1-Phenyl-4-chlor-pyrazol $C_9H_7N_2Cl = \begin{array}{c} ClC\text{---}CH \\ \| \quad\quad \| \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$. *B.* Beim Eindampfen einer alkoh. Lösung von Chlormalondialdehyd mit Phenylhydrazinhydrochlorid (DIECKMANN, PLATZ, *B.* **37**, 4644). Aus Chlormalondialdehyd-monoanil oder Chlormalondialdehyd-dianil in Eisessig durch Einw. von Phenylhydrazin (D., P.). Beim Erwärmen von 1-Phenyl-pyrazol mit Natriumhypochlorit-Lösung (SEVERINI, *G.* **23** I, 285). In geringer Menge beim Erhitzen von 1-Phenyl-4-oxy-pyrazol (Syst. No. 3506) mit Phosphoroxychlorid auf 150—200° (WOLFF, FERTIG, *A.* **313**, 21). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 75° (D., P.), 75—75,5° (S.), 75—76° (W., F.). Sublimierbar; flüchtig mit Wasserdampf (S.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (W., F.).

1-Phenyl-3.5-dichlor-pyrazol $C_9H_6N_2Cl_2 = \begin{array}{c} HC\text{---}CCl \\ \| \quad\quad \| \\ ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol 1-Phenyl-3.5-dioxo-pyrazolidin (Syst. No. 3587) mit 2 Mol Phosphoroxychlorid im Rohr auf 150° (MICHAELIS, RÖHMER, *B.* **31**, 3009). — Nadeln. F: 25—26°. Kp_{16}: 170° bis 172°. Flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, unlöslich in Wasser. Sehr schwer löslich in konz. Salzsäure.

1-[x-Brom-phenyl]-5-brom-pyrazol $C_9H_6N_2Br_2 = \begin{array}{c} HC{=}CBr \\ | \quad\quad | \\ HC:N\cdot N\cdot C_6H_4Br \end{array}$. Zur Konstitution vgl. BALBIANO, *G.* **28** I, 390. — *B.* Beim Erhitzen von 1-[x-Brom-phenyl]-5-brom-pyrazol-dicarbonsäure-(3.4) (Syst. No. 3667) auf 240—255° (B., SEVERINI, *G.* **23** I, 359). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 74°; flüchtig mit Wasserdampf; unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, löslich in warmem Alkohol und in Äther (B., S.).

4-Brom-pyrazol $C_3H_3N_2Br = \begin{array}{c} BrC\text{---}CH \\ \| \quad\quad \| \\ HC\cdot NH\cdot N \end{array}$. *B.* Das bromwasserstoffsaure Salz entsteht beim Eintragen von Brom in eine wäßr. Pyrazol-Lösung bis zur bleibenden Gelbfärbung (BUCHNER, *B.* **22**, 2166; B., FRITSCH, *A.* **273**, 262). Beim Behandeln von Pyrazol-dicarbonsäure-(3.5) mit Brom und Destillieren der entstandenen 4-Brom-pyrazol-dicarbonsäure-(3.5) (KNORR, *B.* **28**, 715 Anm. 1). — Blättchen (aus Wasser). Riecht ähnlich wie Bromoform (B.). F: 96—97° (B., F.), 95—97° (K.). Siedet fast unzersetzt bei 250—260° (K.). — $AgC_3H_2N_2Br$. Lichtbeständig (B., F.). — Hydrobromid. Nadeln. F: 222,5° (B., F.). — $C_3H_3N_2Br + HNO_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 184—185° (Zers.) (B., F.).

1-Phenyl-4-brom-pyrazol $C_9H_7N_2Br = \begin{array}{c} BrC\text{---}CH \\ \| \quad\quad \| \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$. *B.* Beim Eindampfen einer alkoh. Lösung von Brommalondialdehyd mit Phenylhydrazin (LESPIEAU, *C. r.* **133**, 539). Aus Brommalondialdehyd-monoanil oder Brommalondialdehyd-dianil in Eisessig durch Einw. von Phenylhydrazin (DIECKMANN, PLATZ, *B.* **37**, 4646). Beim Eintragen von Brom in eine

Eisessig-Lösung von 1-Phenyl-pyrazol unter Kühlung (BALBIANO, *G.* **19**, 128). Beim Erhitzen von 1-Phenyl-4-brom-pyrazol-dicarbonsäure-(3.5) (Syst. No. 3667) auf 240—250° (B., *B.* **23**, 1452). — Nadeln (aus Alkohol). F: 81° (korr.); siedet bei 293—295° unter teilweiser Zersetzung; löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser (B., *G.* **19**, 129; *B.* **23**, 1452). — Wird beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 120—130° nicht verändert (B., *G.* **19**, 129). — $2C_9H_7N_2Br + 2HCl + PtCl_4 + 1^1/_2H_2O$. Orangefarbener, krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich bei 160—170°, ohne zu schmelzen (B., *G.* **19**, 131; *B.* **23**, 1452).

1-Phenyl-3.4 (oder 4.5)-dibrom-pyrazol $C_9H_6N_2Br_2$ = $\begin{matrix}BrC\text{———}CBr\\ \| \quad\quad \|\\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{matrix}$ oder $\begin{matrix}BrC{=\!=}CBr\\ HC{:}N\cdot N\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln einer Suspension von 1-Phenyl-pyrazol in verd. Kalilauge mit 3 Mol Brom (SEVERINI, *R. A. L.* [5] 1 II, 392). Aus 1-Phenyl-4-brom-pyrazol und Brom in Essigsäure (BALBIANO, *G.* **19**, 132). — Nadeln (aus Alkohol). F: 83,5—84° (korr.) (B.). Flüchtig mit Wasserdampf (S.). Löslich in warmem Alkohol, Benzol und Äther, unlöslich in Wasser (B.).

3.4.5-Tribrom-pyrazol $C_3HN_2Br_3$ = $\begin{matrix}BrC\text{———}CBr\\ \| \quad\quad \|\\ BrC\cdot NH\cdot N\end{matrix}$. *B.* Beim Einleiten von Bromdampf in die Lösung des Natriumsalzes des 4-Nitro-pyrazolons-(3 bezw. 5) (Syst. No. 3559) oder besser beim Erhitzen der bromwasserstoffsauren Lösung des Natriumsalzes des 4-Nitro-pyrazolons-(3 bezw. 5) mit überschüssigem Brom im Rohr auf 100° (HILL, BLACK, *Am.* **33**, 298). — Weiße Nadeln. F: 181°. Sublimiert bei ca. 120°. Mit Wasserdampf flüchtig. Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in heißem Wasser. — Liefert mit Acetanhydrid ein Acetylderivat [Nadeln (aus Alkohol); F: 105—106°]. — $AgC_3N_2Br_3$. Weißes Krystallpulver. Unlöslich in heißem Wasser. Wird beim Erhitzen mit rauchender Salpetersäure auf 300° nicht vollständig zersetzt.

1-Phenyl-3.4.5-tribrom-pyrazol $C_9H_5N_2Br_3$ = $\begin{matrix}BrC\text{———}CBr\\ \| \quad\quad \|\\ BrC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{matrix}$. *B.* Bei Einw. der berechneten Menge Brom auf 1-Phenyl-4-brom-pyrazol oder auf 1-Phenyl-3.4(oder 4.5)-dibrom-pyrazol in Chloroform oder Eisessig (BALBIANO, *G.* **19**, 133). — Nadeln (aus Alkohol). F: 106,5—107° (korr.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Chloroform. Schwer löslich in konz. Schwefelsäure.

4-Jod-pyrazol $C_3H_3N_2I$ = $\begin{matrix}IC\text{———}CH\\ \| \quad\quad \|\\ HC\cdot NH\cdot N\end{matrix}$. *B.* Bei Einw. von Jod auf Pyrazolsilber in Äther (BUCHNER, FRITSCH, *A.* **273**, 264). Bei Einw. von Kaliumjodid auf diazotiertes 4-Amino-pyrazol (KNORR, *B.* **37**, 3522). — Nadeln (aus Petroläther). F: 108,5° (B., F.).

1-Phenyl-4-jod-pyrazol $C_9H_7N_2I$ = $\begin{matrix}IC\text{———}CH\\ \| \quad\quad \|\\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{matrix}$. *B.* Bei Einw. von Jod und Alkali auf 1-Phenyl-pyrazol (SEVERINI, *R. A. L.* [5] 1 II, 393). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 76,5°. Flüchtig mit Wasserdampf. Unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol und in Äther.

4-Nitro-pyrazol $C_3H_3O_2N_3$ = $\begin{matrix}O_2N\cdot C\text{———}CH\\ \| \quad\quad \|\\ HC\cdot NH\cdot N\end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen des aus Nitromalondialdehyd-natrium und Hydrazinsulfat entstandenen roten Niederschlags mit Salzsäure (HILL, TORREY, *Am.* **22**, 105). Beim Erhitzen von Pyrazol mit der fünffachen Menge eines Gemisches aus 1 Tl. rauchender Salpetersäure und 2 Tln. rauchender Schwefelsäure (14°/₀ SO_3-Gehalt) auf dem Wasserbad (BUCHNER, FRITSCH, *A.* **273**, 265). Man nitriert Pyrazol-dicarbonsäure-(3.5) (Syst. No. 3667) und destilliert die erhaltene (nicht näher beschriebene) 4-Nitro-pyrazol-dicarbonsäure-(3.5) (KNORR, *A.* **279**, 228 Anm.). Man oxydiert 4-Nitro-3(bezw. 5)-methyl-pyrazol (S. 64) mit Kaliumpermanganat und erhitzt die entstandene Carbonsäure auf 205° (K., *A.* **279**, 228 Anm.). — Nadeln (aus Benzol). F: 162° (korr.) (H., T.). Verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech (B., F.). Sublimierbar (H., T.). Kp: 323° (korr.) (KNORR, *A.* **279**, 228 Anm.). Schwer löslich in kaltem Wasser und in Benzol, leicht in Alkohol und Äther (H., T.). Besitzt stark saure Eigenschaften (K., *B.* **37**, 3520 Anm. 2). Läßt sich mit Zinkstaub und Essigsäure zu 4-Amino-pyrazol (Syst. No. 3712) reduzieren (K., *B.* **37**, 3520).

1-Phenyl-4-nitro-pyrazol $C_9H_7O_2N_3$ = $O_2N\cdot C$——CH ‖ ‖ $HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Beim Erhitzen von Nitromalondialdehyd-mono-phenylhydrazon oder von Nitromalondialdehyd-bis-phenylhydrazon mit Alkohol (HILL, TORREY, *Am.* **22**, 104). — Prismen (aus Alkohol), Nadeln (aus Äther oder Ligroin). F: 126—127°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwerer in Ligroin.

3 (bezw. 5)-Chlor-4-nitro-pyrazol $C_3H_2O_2N_3Cl$ = $O_2N\cdot C$——CCl ‖ ‖ $HC\cdot NH\cdot N$ bezw. $O_2N\cdot C$==CCl | | $HC:N\cdot NH$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-pyrazolon-(3 bezw. 5) mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 100° (HILL, BLACK, *Am.* **33**, 297). — Nadeln (aus Wasser). F: 186—187°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und heißem Wasser, schwer in Äther, Chloroform und kaltem Wasser.

3.5-Dibrom-4-nitro-pyrazol (?) $C_3HO_2N_3Br_2$ (?) = $O_2N\cdot C$——CBr ‖ ‖ $BrC\cdot NH\cdot N$ (?). Über eine Verbindung $C_3HO_2N_3Br_2$ (?), die vielleicht als 3.5-Dibrom-4-nitro-pyrazol aufzufassen ist, s. bei 4-Nitro-pyrazolon-(3 bezw. 5), Syst. No. 3559.

2. ***Imidazol, Glyoxalin*** $C_3H_4N_2$, s. nebenstehende Formel.

4 HC—N 3 ‖ ＞CH 2 oder μ; 5 HC·NH 1

Literatur: KAUTZSCH, SCHMIDT, ABDERHALDENS Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, I. Abt., Teil 4 [Berlin-Wien 1924], S. 551—595.

Das Molekulargewicht ist vaporimetrisch nach V. MEYER in Schwefeldampf (WYSS, *B.* **9**, 1544) und Diphenylamindampf (GOLDSCHMIDT, *B.* **14**, 1845) bestimmt. — *B.* Neben Glykosin (Syst. No. 4021) bei der Einw. von konz. Ammoniak auf Glyoxal (DEBUS, *A.* **107**, 204; LJUBAWIN, Ж. **7**, 254; WYSS, *B.* **9**, 1544; **10**, 1366; WALLACH, *B.* **15**, 645). Aus Glyoxal, Formaldehyd und Ammoniak (RADZISZEWSKI, *B.* **15**, 1495; R. BEHREND, SCHMITZ, *A.* **277**, 338; vgl. LJU., *B.* **15**, 1448). Beim Erwärmen von Imidazolthion-(2) (Syst. No. 3559) mit 10⁰/₀iger Salpetersäure auf dem Wasserbad (MARCKWALD, *B.* **25**, 2361). Beim Erhitzen von Imidazol-carbonsäure-(4 bezw. 5) über 286° (KNOOP, *B. Ph. P.* **10**, 118). Beim Erhitzen von Imidazol-dicarbonsäure-(4.5) (MAQUENNE, *A. ch.* [6] **24**, 528; BAMBERGER, BERLÉ, *B.* **25**, 277; *A.* **273**, 311) auf ca. 300° (DEDICHEN, *B.* **39**, 1835). — Prismen (aus Benzol). F: 90° (DED.), 88—89° (WYSS; KNOOP). Kp: 255° (unkorr.) (WYSS), 256° (DED.); Kp_{18}: 138,2° (korr.) (PAULY, GUNDERMANN, *B.* **41**, 4010, 4341). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (WYSS, *B.* **9**, 1544), löslich in Pyridin (HELLER, KÜHN, *B.* **37**, 3115) und Chloroform (KNOOP), schwer löslich in Äther (DED.; LJU., Ж. **7**, 255). Schwache Base; elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25° (berechnet aus der Leitfähigkeit des Nitrats): $1,2\times10^{-7}$ (DED.). — Beständig gegen Chromschwefelsäure (WYSS, *B.* **10**, 1369; LJU., Ж. **7**, 256). Liefert bei der Oxydation mit 3⁰/₀igem Wasserstoffperoxyd Oxamid (RADZISZEWSKI, *B.* **17**, 1289), mit Kaliumpermanganat Ameisensäure und Kohlensäure (WYSS, *B.* **10**, 1369). Beständig gegen Natriumamalgam in Alkohol, Zinn und Salzsäure und 60⁰/₀ige Jodwasserstoffsäure + Phosphor (WYSS, *B.* **10**, 1369). Mit der entsprechenden Menge Brom in wäßr. Lösung in Gegenwart oder Abwesenheit von Alkalien erhält man 2.4.5-Tribrom-imidazol (WYSS, *B.* **10**, 1370; WALLACH, *A.* **214**, 318), mit Jod 2.4.5-Trijod-imidazol und 2.4(bezw. 2.5)-Dijod-imidazol (PAULY, GUNDERMANN, *B.* **41**, 4010; D.R.P. 223303; *C.* **1910 II**, 348; *Frdl.* **10**, 1135; vgl. PAULY, ARAUNER, *J. pr.* [2] **118** [1928], 33). Liefert beim Erhitzen mit Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbad 4(bezw. 5)-Nitro-imidazol (RUNG, M. BEHREND, *A.* **271**, 30; R. BEHREND, SCHMITZ, *A.* **277**, 338; vgl. FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115** [1919], 219, 234; FARGHER, *Soc.* **117** [1920], 668). Bei Behandlung mit Alkylhalogeniden erhält man 1-Alkyl-imidazole und 1.3-Dialkyl-imidazoliumsalze (GOLDSCHMIDT, *B.* **14**, 1845; WALLACH, *A.* **214**, 319; RUNG, M. BEHREND; PINNER, SCHWARZ, *B.* **35**, 2446). Liefert mit der entsprechenden Menge Benzoylchlorid in kaltem Pyridin (HELLER, KÜHN) oder kalter Natronlauge N.N'-Dibenzoyl-vinylendiamin (Bd. IX, S. 264) (BAM., BER.; vgl. RUNG, M. BEHREND; PINNER, SCHWARZ; GERNGROSS, *B.* **46** [1913], 1913; RUGGLI, RATTI, HENZI, *Helv.* **12** [1929], 332, 346; RUGGLI, HENZI, *Helv.* **12** [1929], 364). Beim Eintragen einer gekühlten Benzoldiazoniumchlorid-Lösung in eine wäßr. Lösung von Imidazol erhält man 2-Benzolazo-imidazol (Syst. No. 3565) (RUNG, M. BEHREND; vgl. FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115** [1919], 221). Analog reagiert Imidazol mit p-Diazobenzolsulfonsäure (BURIAN, *B.* **37**, 699; vgl. F., P.). — $AgC_3H_3N_2$. Amorpher Niederschlag; unlöslich in kaltem Wasser (WYSS, *B.* **10**, 1373), schwer löslich in Ammoniak (BURIAN, *B.* **37**, 696 Anm. 1). — $C_3H_4N_2 + HNO_3$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 118°; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (DED.). — $C_3H_4N_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 230°, ohne zu schmelzen; schwer löslich in Wasser und Alkohol (MARCKWALD, *B.* **25**, 2362). — $2C_3H_4N_2 + 2HCl + ZnCl_2$.

Krystalle. Leicht löslich (WALLACH, *B.* **15**, 645). — $2C_3H_4N_2+PtCl_4$. *B.* Beim Erhitzen des normalen Chloroplatinats auf 200° oder beim Kochen einer wäßr. Lösung von Imidazol mit Natriumchloroplatinat (BALBIANO, *G.* **24** II, 102). Hellgelbes, unlösliches Pulver. — $2C_3H_4N_2+2HCl+PtCl_4+aq$. Orangerote Prismen. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem (DEBUS; WALLACH, *B.* **15**, 645). — Oxalat $C_3H_4N_2+C_2H_2O_4$. Prismen (DEBUS). 100 Tle. Wasser von 19° lösen 2,06 Tle. Salz (LJU., Ж. 7, 254). — Benzoat $C_3H_4N_2+C_7H_6O_2$. Krystalle (aus Äther). F: 99°; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Ligroin (HELLER, KÜHN). — Salicylat $C_3H_4N_2+C_7H_6O_3$. Krystalle (BRISSEMORET, *Bl.* [3] **35**, 320).

1-Methyl-imidazol (Oxalmethylin) $C_4H_6N_2$ = HC——N / HC·N(CH₃) > CH (Ring: HC=CH, N=CH, N(CH₃)). Das Molekulargewicht ist vaporimetrisch in Diphenylamin-Dampf bestimmt (WALLACH, *A.* **214**, 309). — *B.* Beim Behandeln von 1-Methyl-2.4.5-tribrom-imidazol in warmer alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam (WYSS, *B.* **10**, 1372). Neben anderen Produkten bei der trocknen Destillation der aus 1.3-Dimethyl-imidazoliumjodid und Silberoxyd erhaltenen Base oder bei der Destillation von 1.3-Dimethyl-imidazoliumjodid mit Kaliumhydroxyd (GOLDSCHMIDT, *B.* **14**, 1845). Das jodwasserstoffsaure Salz entsteht neben 1.3-Dimethyl-imidazoliumjodid bei der Einw. von 1 Mol Methyljodid auf Imidazol in Äther (WALLACH, *B.* **15**, 645; *A.* **214**, 319; RUNG, M. BEHREND, *A.* **271**, 35). Beim Erhitzen von 1-Methyl-5-chlor-imidazol mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,9) und rotem Phosphor im Rohr auf 135—140° (WA., SCHULZE, *B.* **14**, 422; WA., *A.* **214**, 308). Beim Erwärmen von 1-Methyl-2-mercapto-imidazol (Syst. No. 3559) mit verd. Salpetersäure auf dem Wasserbad (WOHL, MARCKWALD, *B.* **22**, 1359). Bei der Destillation von salpetersaurem Isopilocarpin (Syst. No. 4546) mit Natronkalk (JOWETT, *Soc.* **83**, 444). — Flüssig. Erstarrt bei niedriger Temperatur zu federförmigen, bei etwa —6° schmelzenden Krystallen (WA., *A.* **214**, 308). Kp: 198° (DEDICHEN, *B.* **39**, 1840; R., B.); Kp_{14-15}: 94—95° (R., B.). D^{16}: 1,0363; mischbar mit Wasser (WA., *A.* **214**, 308). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25° (berechnet aus der Leitfähigkeit des Pikrats): $2,15\times10^{-7}$ (DED.). — Liefert beim Durchleiten durch ein rotglühendes Rohr Blausäure und 2-Methyl-imidazol (WA., *B.* **16**, 542). Das Zinkchlorid-Doppelsalz liefert bei der Destillation mit Ätzkalk 2-Methyl-imidazol (WA., *A.* **214**, 310). Wird von Benzoylchlorid in Natronlauge nicht angegriffen (PINNER, SCHWARZ, *B.* **35**, 2448). — $C_4H_6N_2+HCl+AuCl_3$. Gelbe Krystalle. F: 118—120°; unlöslich in Wasser (WOHL, M.). — $2C_4H_6N_2+2HCl+ZnCl_2$. Säulen (aus Alkohol + Äther), Schuppen (aus Alkohol). F: 128—131° (WA., *B.* **15**, 646; *A.* **214**, 320). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol (WA., SCH.; WA., *A.* **214**, 309). — Quecksilbercyanid-Doppelsalz. Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 118—119° (WA., *B.* **15**, 646; *A.* **214**, 321; WOHL, M.). Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser (WOHL, M.). — $2C_4H_6N_2+2HCl+PtCl_4$. Orangerote Prismen oder Nadeln (WA., *B.* **15**, 646; *A.* **214**, 320; WYSS). F: 190—191° (Zers.) (WA., *B.* **15**, 646; *A.* **214**, 309, 320), 187° (Zers.) (WOHL, M.). Löslichkeit in Wasser: WA., *B.* **15**, 647; *A.* **214**, 320; vgl. WOHL, M. — Pikrat $C_4H_6N_2+C_6H_3O_7N_3$. Goldglänzende Nadeln. F: 158° (WOHL, M.), 159° (DED.). Schwer löslich in Alkohol und Äther (WOHL, M.).

1.3-Dimethyl-imidazoliumhydroxyd $C_5H_{10}ON_2$ = HC·N(CH₃)(OH) / HC——N(CH₃) > CH. Zur Konstitution der Salze vgl. PINNER, SCHWARZ, *B.* **35**, 2447. — *B.* Das Jodid entsteht beim Erwärmen von Imidazol mit Methyljodid (GOLDSCHMIDT, *B.* **14**, 1845), ferner aus 1-Methylimidazol bei Behandlung mit Methyljodid (WALLACH, SCHULZE, *B.* **14**, 423; WA., *B.* **15**, 646; *A.* **214**, 309, 320) in Äther (RUNG, M. BEHREND, *A.* **271**, 35). — Das Jodid liefert beim Kochen mit konz. Kalilauge Methylamin (R., B.). — Jodid. Nadeln (aus Alkohol) (W., *A.* **214**, 310). — $2C_5H_9N_2\cdot Cl+PtCl_4$. Tafeln. F: 205—206° (Zers.) (WA., *B.* **15**, 646; *A.* **214**, 310, 320).

1-Äthyl-imidazol $C_5H_8N_2$ = HC——N / HC·N(C₂H₅) > CH. *B.* Bei kurzem Erhitzen von Imidazol mit 1 Mol Äthylbromid auf 120° (WALLACH, *B.* **16**, 534). Beim Behandeln von 1-Äthyl-2.4.5-tribrom-imidazol mit Natriumamalgam in warmem Alkohol (WYSS, *B.* **10**, 1373). — Öl. Kp: 206° (DEDICHEN, *B.* **39**, 1841), 209—210° (WA.). D: 0,999 (WA.). Färbt sich am Licht gelb bis rötlich (D.). Mischbar mit Wasser (WA.). Die wäßr. Lösung reagiert alkalisch (D.). Dissoziationskonstante k bei 25° (berechnet aus der Leitfähigkeit des Pikrats): $2,0\times10^{-7}$ (D.). — Liefert beim Durchleiten durch ein rotglühendes Rohr 2-Äthyl-imidazol und Blausäure (WA.). — $2C_5H_8N_2+2HCl+PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser) (WA.). — Pikrat $C_5H_8N_2+C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 173° (D.).

3-Methyl-1-äthyl-imidazoliumhydroxyd $C_6H_{12}ON_2$ = $\begin{array}{l} HC\cdot N(CH_3)(OH) \\ HC\text{———}N(C_2H_5) \end{array}\!\!>\!CH$ bezw. $\begin{array}{l} HC\text{———}N(CH_3) \\ HC\cdot N(C_2H_5)(OH) \end{array}\!\!>\!CH$. *B.* Das Jodid entsteht bei der Einw. von Methyljodid auf 1-Äthyl-imidazol oder von Äthyljodid auf 1-Methyl-imidazol in Äther (WALLACH, *B.* **16**, 535). — Beim Kochen des Jodids mit konz. Kalilauge erhielten RUNG, M. BEHREND, *A.* **271**, 35 nur Methylamin (vgl. dazu PINNER, SCHWARZ, *B.* **35**, 2446). — Jodid. Zerfließliche Prismen. F: 74—75° (WA.). — Zinkchlorid-Doppelsalz. Krystalle. F: 157—159°; leicht löslich (WA.). — $2C_6H_{11}N_2\cdot I + CdI_2$. Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 151—152° (WA.). — $2C_6H_{11}N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle. F: 194—195° (WA.).

1.3-Diäthyl-imidazoliumhydroxyd $C_7H_{14}ON_2$ = $\begin{array}{l} HC\cdot N(C_2H_5)(OH) \\ HC\text{———}N(C_2H_5) \end{array}\!\!>\!CH$. *B.* Beim Behandeln des nicht näher untersuchten, durch Erwärmen von Imidazol mit überschüssigem Äthylbromid erhaltenen Bromids mit Silberoxyd (WYSS, *B.* **10**, 1368). — Leicht zerfließliche Krystalle. — $2C_7H_{13}N_2\cdot Cl + PtCl_4 + {}^1/_2H_2O$. Gelbliche Blättchen.

1-Propyl-imidazol $C_6H_{10}N_2$ = $\begin{array}{l} HC\text{————}N \\ HC\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5) \end{array}\!\!>\!CH$. *B.* Man erwärmt ein Gemisch aus Imidazol und überschüssigem Propylbromid für sich, dann mit etwas Wasser auf dem Wasserbad, gibt Kaliumhydroxyd zu und destilliert das abgeschiedene Öl (WALLACH, *B.* **15**, 650; *A.* **214**, 319, 321). — Flüssigkeit. Kp: 219—223°. D^{16}: 0,967. Mischbar mit Wasser. — $2C_6H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Blättchen oder Prismen (aus Wasser).

3-Methyl-1-propyl-imidazoliumhydroxyd $C_7H_{14}ON_2$ = $\begin{array}{l} HC\cdot N(CH_3)(OH) \\ HC\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5) \end{array}\!\!>\!CH$ bezw. $\begin{array}{l} HC\text{————}N(CH_3) \\ HC\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)(OH) \end{array}\!\!>\!CH$. — Chlorid. *B.* Beim Erhitzen von 1-Methyl-imidazol mit Propylchlorid im Rohr auf dem Wasserbad (RUNG, M. BEHREND, *A.* **271**, 36). Liefert beim Kochen mit konz. Kalilauge Methylamin (R., B.; vgl. PINNER, SCHWARZ, *B.* **35**, 2446) und Ameisensäure (R., B.). — $2C_7H_{13}N_2\cdot Cl + PtCl_4$ (R., B.).

1-Isoamyl-imidazol $C_8H_{14}N_2$ = $\begin{array}{l} HC\text{———}N \\ HC\cdot N(C_5H_{11}) \end{array}\!\!>\!CH$. *B.* Analog 1-Propyl-imidazol (s. o.) (WALLACH, *B.* **15**, 651; *A.* **214**, 319, 322). — Öl. Kp: 240—245°. D^{18}: ca. 0,94. Unlöslich in Wasser. — $2C_8H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Blättchen (aus alkoh. Salzsäure). Kaum löslich in kaltem Wasser und in Alkohol.

1-Phenyl-imidazol $C_9H_8N_2$ = $\begin{array}{l} HC\text{———}N \\ HC\cdot N(C_6H_5) \end{array}\!\!>\!CH$. *B.* Beim Erwärmen von 1-Phenyl-imidazolthion-(2) (Syst. No. 3559) mit verd. Salpetersäure (WOHL, MARCKWALD, *B.* **22**, 576, 1354). Beim Erwärmen von 1-Amino-3-phenyl-imidazolthion-(2) (Syst. No. 3559) mit Natriumnitrit und 10%iger Salzsäure (E. FISCHER, HUNSALZ, *B.* **27**, 2206). — Krystalle. F: 13° (W., M., *B.* **22**, 1354). Kp: 276° (unkorr.); mit den meisten Lösungsmitteln mischbare, in Wasser unlösliche Base (W., M., *B.* **22**, 576). — $2C_9H_8N_2 + AgNO_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol) (W., M., *B.* **22**, 1354). — $C_9H_8N_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle (W., M., *B.* **22**, 576). — $2C_9H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Blättchen; sintert bei 201—202° und schmilzt einige Grade höher unter Zersetzung; ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (W., M., *B.* **22**, 576). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 152°; schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol (W., M., *B.* **22**, 576).

1-p-Tolyl-imidazol $C_{10}H_{10}N_2$ = $\begin{array}{l} HC\text{————}N \\ HC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3) \end{array}\!\!>\!CH$. *B.* Beim Erwärmen von 1-p-Tolyl-imidazolthion-(2) (Syst. No. 3559) mit 10%iger Salpetersäure (MARCKWALD, *B.* **25**, 2365). — Gelbliche Krystalle. Kp: 285°. In Wasser schwer löslich, in den übrigen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. — $C_{10}H_{10}N_2 + AgNO_3$. Körniger Niederschlag. — $2C_{10}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelber krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_{10}H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Goldglänzende Nadeln. F: 179°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol.

3-Methyl-1-p-tolyl-imidazoliumhydroxyd $C_{11}H_{14}ON_2 = \begin{matrix}HC\cdot N(CH_3)(OH)\\ HC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\end{matrix}\rangle CH$ bezw. $\begin{matrix}HC\text{———}N(CH_3)\\ HC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)(OH)\end{matrix}\rangle CH$. — Jodid $C_{11}H_{13}N_2\cdot I$. *B.* Beim Aufbewahren von 1-p-Tolyl-imidazol mit Methyljodid in Chloroform-Lösung und Fällen mit Äther (MARCKWALD, *B.* **25**, 2366). Nadeln. F: 90°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Wasser und Äther.

1-Benzyl-imidazol $C_{10}H_{10}N_2 = \begin{matrix}HC\text{———}N\\ HC\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\end{matrix}\rangle CH$. *B.* Bei schwachem Erwärmen von Imidazol mit 1 Mol Benzylchlorid (WALLACH, *B.* **16**, 539). — Krystalle. F: 70—71°. Kp: 310°. Schwer löslich in Äther, unlöslich in kaltem Wasser. — $2C_{10}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelber Niederschlag.

3-Methyl-1-benzyl-imidazoliumhydroxyd $C_{11}H_{14}ON_2 = \begin{matrix}HC\cdot N(CH_3)(OH)\\ HC\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)\end{matrix}\rangle CH$ bezw. $\begin{matrix}HC\text{———}N(CH_3)\\ HC\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)(OH)\end{matrix}\rangle CH$. — Jodid $C_{11}H_{13}N_2\cdot I$. *B.* Aus 1-Benzyl-imidazol und Methyljodid in äther. Lösung (RUNG, M. BEHREND, *A.* **271**, 38). Liefert beim Kochen mit 33%iger Kalilauge Methylamin und Benzylamin (PINNER, SCHWARZ, *B.* **35**, 2447, 2458).

1.3-Dibenzyl-imidazoliumhydroxyd $C_{17}H_{18}ON_2 = \begin{matrix}HC\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)(OH)\\ HC\text{———}N(CH_2\cdot C_6H_5)\end{matrix}\rangle CH$. — $2C_{17}H_{17}N_2\cdot Cl + PtCl_4$ (bei 100°). *B.* Man kocht Imidazol mit überschüssigem Benzylchlorid und fällt mit Platinchlorid (WYSS, *B.* **10**, 1368). Gelbe Blättchen (aus heißem Wasser). Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther.

1-[2.4-Dimethyl-phenyl]-imidazol $C_{11}H_{12}N_2 = \begin{matrix}HC\text{———}N\\ HC\cdot N[C_6H_3(CH_3)_2]\end{matrix}\rangle CH$. *B.* Beim Erwärmen von 1-[2.4-Dimethyl-phenyl]-imidazolthion-(2) (Syst. No. 3559) mit verd. Salpetersäure (MARCKWALD, *B.* **25**, 2369). — Krystalle. F: 32°. Kp: 279°. Sehr leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, schwer in Wasser. — Chloroaurat. Gelb. F: 164—165°. — $2C_{11}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln. Sintert bei 208° und schmilzt einige Grade höher unter Zersetzung. — Pikrat $C_{11}H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Tiefgelbe Nadeln. F: 159°. Löslich in Chloroform, schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln.

1-α-Naphthyl-imidazol $C_{13}H_{10}N_2 = \begin{matrix}HC\text{———}N\\ HC\cdot N(C_{10}H_7)\end{matrix}\rangle CH$. *B.* Beim Erwärmen von 1-α-Naphthyl-imidazolthion-(2) (Syst. No. 3559) mit verd. Salpetersäure (MARCKWALD, *B.* **25**, 2373). — Krystalle. F: 62°. Siedet oberhalb 357° unzersetzt. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — $2C_{13}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle. Schmilzt oberhalb 300°. Schwer löslich. — Pikrat $C_{13}H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 194—195°. Schwer löslich.

3-Methyl-1-α-naphthyl-imidazoliumhydroxyd $C_{14}H_{14}ON_2 = \begin{matrix}HC\cdot N(CH_3)(OH)\\ HC\text{———}N(C_{10}H_7)\end{matrix}\rangle CH$ bezw. $\begin{matrix}HC\text{———}N(CH_3)\\ HC\cdot N(C_{10}H_7)(OH)\end{matrix}\rangle CH$. — Jodid $C_{14}H_{13}N_2\cdot I$. *B.* Aus 1-α-Naphthyl-imidazol und Methyljodid (MARCKWALD, *B.* **25**, 2373). Krystalle. F: 195°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

1-Methyl-3-carbäthoxymethyl-imidazoliumhydroxyd $C_8H_{14}O_3N_2 = \begin{matrix}HC\text{———}N(CH_3)(OH)\\ HC\cdot N(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\end{matrix}\rangle CH$ bezw. $\begin{matrix}HC\text{———}N(CH_3)\\ HC\cdot N(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)(OH)\end{matrix}\rangle CH$. — Chlorid. *B.* Beim Erwärmen von 1-Methyl-imidazol mit Chloressigester auf dem Wasserbad (RUNG, M. BEHREND, *A.* **271**, 31). Krystalle. F: 196—197°. Leicht löslich in Wasser. — $2C_8H_{13}O_2N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser).

Betain des 1.3-Bis-carboxymethyl-imidazoliumhydroxyds $C_7H_8O_4N_2$ = $\left[\begin{matrix}HC\cdot\overset{+}{N}(CH_2\cdot CO\cdot\overset{-}{O}) \\ HC\cdot N(CH_2\cdot CO\cdot\overset{-}{O})\end{matrix} > CH\right]\overset{+}{H}$. *B.* Beim Erwärmen einer wäßr. Lösung von 1.3-Bis-carbäthoxymethyl-imidazoliumchlorid (s. u.) mit Silberoxyd oder beim Erhitzen von Imidazol mit Chloressigsäure im Rohr auf 100° und Lösen des Reaktionsprodukts in Wasser (Rung, M. Behrend, *A.* **271**, 33, 34). — Tafeln (aus Wasser + Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 230—235°; leicht löslich in Wasser und Alkalien, unlöslich in fast allen organischen Lösungsmitteln.

1.3-Bis-carbäthoxymethyl-imidazoliumhydroxyd $C_{11}H_{18}O_5N_2$ = $\begin{matrix}HC\cdot N(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)(OH) \\ HC\text{———}N(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\end{matrix} > CH$. — Chlorid. *B.* Beim Erwärmen von 1 Tl. Imidazol mit 3 Tln. Chloressigester auf dem Wasserbad (Rung, M. Behrend, *A.* **271**, 32). Geht beim Erwärmen mit Silberoxyd in wäßr. Lösung in das Betain $C_7H_8O_4N_2$ (s. o.) über. — $2C_{11}H_{17}O_4N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser).

1-Benzoldiazo-imidazol $C_9H_8N_4$ = $\begin{matrix}HC\text{————}N \\ HC\cdot N(N:N\cdot C_6H_5)\end{matrix} > CH$. Die von Rung, M. Behrend (*A.* **271**, 28) unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von Fargher, Pyman (*Soc.* **115**, 221) als 2-Benzolazo-imidazol $\begin{matrix}HC\text{—}N \\ HC\cdot NH\end{matrix} > C\cdot N:N\cdot C_6H_5$ erkannt und dementsprechend Syst. No. 3565 abgehandelt worden.

1-Methyl-5-chlor-imidazol $C_4H_5N_2Cl$ = $\begin{matrix}ClC\cdot N(CH_3) \\ HC\text{———}N\end{matrix} > CH$. Zur Konstitution vgl. Sarasin, Wegmann, *Helv.* **7** [1924], 714. — *B.* Beim Erwärmen von N.N′-Dimethyl-oxamid mit Phosphorpentachlorid (Wallach, Boehringer, *A.* **184**, 51; Wa., *A.* **214**, 307). — Brennbare Flüssigkeit. Kp: 204—205° (Wa., B.). Löst sich in jedem Verhältnis in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform; die wäßr. Lösung reagiert alkalisch (Wa., B.). Dissoziationskonstante k (nach Leitfähigkeitsmessungen bei 25°): $1,75\times10^{-8}$ (Dedichen, *B.* **39**, 1843). — Salze: Wa., B. — $C_4H_5N_2Cl + HCl + H_2O$. Prismen. Verliert über Schwefelsäure das Krystallwasser. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_4H_5N_2Cl + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Rotgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). — Oxalat $C_4H_5N_2Cl + C_2H_2O_4$. Prismen (aus Alkohol). Schwer löslich.

1.3-Dimethyl-4-chlor-imidazoliumhydroxyd $C_5H_9ON_2Cl$ = $\begin{matrix}ClC\cdot N(CH_3)(OH) \\ HC\text{———}N(CH_3)\end{matrix} > CH$ bezw. $\begin{matrix}ClC\text{———}N(CH_3) \\ HC\cdot N(CH_3)(OH)\end{matrix} > CH$. — Jodid $C_5H_8ClN_2\cdot I$. *B.* Aus 1-Methyl-5-chlor-imidazol und Methyljodid (Wallach, Boehringer, *A.* **184**, 56). Nadeln (aus Alkohol). Löst sich in Wasser, Alkohol und Kalilauge.

2.4.5-Tribrom-imidazol $C_3HN_2Br_3$ = $\begin{matrix}BrC\text{—}N \\ BrC\cdot NH\end{matrix} > CBr$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf Imidazol in mäßig verdünnter wäßriger Lösung (Wyss, *B.* **10**, 1370), zweckmäßig in Gegenwart von Kalilauge (Wallach, *A.* **214**, 318). — Nadeln (aus Wasser). F: 214° (Zers.); leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in kaltem Wasser; löst sich in Alkalien und Soda-Lösung (Wyss). — $AgC_3N_2Br_3$. Pulver. Sehr beständig (Wyss). Schwer löslich in Ammoniak (Burian, *B.* **37**, 696 Anm. 1).

1-Methyl-2.4.5-tribrom-imidazol $C_4H_3N_2Br_3$ = $\begin{matrix}BrC\text{———}N \\ BrC\cdot N(CH_3)\end{matrix} > CBr$. *B.* Beim Erwärmen des Silbersalzes des 2.4.5-Tribrom-imidazols mit Methyljodid in Äther (Wyss, *B.* **10**, 1372). Bei der Einw. von Brom auf 1-Methyl-imidazol in verd. schwefelsaurer Lösung (Wallach, *B.* **16**, 537). — Prismen (aus Alkohol). F: 88—89° (Wyss; Wa.). Mit Wasserdampf flüchtig; leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und Alkalien (Wyss). Löslich

in heißer konzentrierter Salzsäure (WA.). — Liefert beim Behandeln mit Natriumamalgam in warmer alkoholischer Lösung 1-Methyl-imidazol (WYSS).

1-Äthyl-2.4.5-tribrom-imidazol $C_5H_5N_2Br_3$ = BrC—N≷CBr / BrC·N(C_2H_5). *B.* Bei der Einw. von Äthyljodid auf das Silbersalz des 2.4.5-Tribrom-imidazols in Äther (WYSS, *B.* 10, 1372). Bei der Einw. von Brom auf 1-Äthyl-imidazol in verdünnter schwefelsaurer Lösung (WALLACH, *B.* 16, 537). — Tafeln. F: 61° (WYSS), 61—62° (WA.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (WYSS), unlöslich in Wasser und Alkalien (WYSS; WA.). Löslich in heißer konzentrierter Salzsäure (WA.).

2.4 (bezw. 2.5)-Dijod-imidazol $C_3H_2N_2I_2$ = IC—N≷CI / HC·NH bezw. IC·NH≷CI / HC—N. *B.* Aus Imidazol und der entsprechenden Menge Jod in wäßr. Lösung, zweckmäßig in Gegenwart von Alkalicarbonat (PAULY, GUNDERMANN, *B.* 41, 4011; vgl. P., ARAUNER, *J. pr.* [2] 118 [1928], 33, 38). — Krystalle (aus Benzol). F: 180° (P., G.).

2.4.5-Trijod-imidazol $C_3HN_2I_3$ = IC—N≷CI / IC·NH. *B.* Aus Imidazol und der entsprechenden Menge Jod in wäßr. Lösung in Gegenwart von Natronlauge (PAULY, GUNDERMANN, *B.* 41, 4010; D. R. P. 223303; *C.* 1910 II, 348; *Frdl.* 10, 1135). — Prismen (aus 20%igem Alkohol). F: 191—192° (korr.; Zers.). Leicht löslich in Alkohol, sonst schwer löslich. — $C_3HN_2I_3$ + HCl. Nadeln. Spaltet oberhalb 200° Jod ab und schmilzt bei 220° zu einer dunklen Flüssigkeit.

4 (bezw. 5)-Nitro-imidazol $C_3H_3O_2N_3$ = O_2N·C—N≷CH / HC·NH bezw. O_2N·C·NH≷CH / HC—N. *B.* Beim Erhitzen von Imidazol mit Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbad (RUNG, M. BEHREND, *A.* 271, 30; R. BEHREND, SCHMITZ, *A.* 277, 338; vgl. FARGHER, PYMAN, *Soc.* 115 [1919], 219, 234; FARGHER, *Soc.* 117 [1920], 668). — Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform; löslich in heißer Salzsäure und Eisessig; löst sich mit gelber Farbe in Alkalien (R., B.).

2. Stammkerne $C_4H_6N_2$.

1. ***1.4-Dihydro-pyrazin*** $C_4H_6N_2$ = HN<(CH:CH)(CH:CH)>NH.

1.4-Dibenzolsulfonyl-1.4-dihydro-pyrazin $C_{16}H_{14}O_4N_2S_2$ = C_6H_5·SO_2·N<(CH:CH)(CH:CH)>N·SO_2·C_6H_5. *B.* Durch Einw. von Benzolsulfochlorid auf Aminoacetal in verd. Alkohol und Behandeln des öligen Reaktionsprodukts mit konz. Salzsäure (MARCKWALD, ELLINGER, *B.* 26, 99). — Krystalle (aus Alkohol). F: 163°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Einw. von Natrium in heißem Amylalkohol Hexahydropyrazin.

2. ***3 (bezw. 5)-Methyl-pyrazol*** $C_4H_6N_2$ = HC—C·CH_3 / HC·NH·N bezw. HC=C·CH_3 / HC:N·NH. *B.* Aus Natrium-formylaceton bei der Einw. von Hydrazinsulfat in Natronlauge (KNORR, D. R. P. 74619; *Frdl.* 3, 939; *A.* 279, 190, 217) oder von Hydrazinacetat in Wasser (v. ROTHENBURG, *B.* 27, 955; *J. pr.* [2] 52, 49). Beim Kochen von Formylaceton-disemicarbazon mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, *A.* 329, 132). Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol oder aus 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol bei der Einw. von Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung (KN., *A.* 279, 190, 220, 223). In analoger Weise aus 1-[4-Amino-phenyl]-3-methyl-pyrazol oder aus 1-[4-Amino-phenyl]-5-methyl-pyrazol (KN., *A.* 279, 190, 222, 225). Bei der Destillation von 3 (bezw. 5)-Methyl-pyrazol-carbonsäure-(4) (v. PECHMANN, BURKARD, *B.* 33, 3598) oder von 5 (bezw. 3)-Methyl-pyrazol-carbonsäure-(3 bezw. 5) (MARCHETTI, *R. A. L.* [5] 1 I, 360; *G.* 22 II, 364; KN., D. R. P. 74619). — Öl von süßlichem Geruch (KN., D. R. P. 74619; *A.* 279, 226). Ist bei —16° noch flüssig (M.). Kp_{748}: 200° (M.); Kp_{752}: 204° (korr.) (KN., *A.* 279, 222). Schwer flüchtig mit Wasserdampf (KN., D. R. P. 74619; *A.* 279, 222, 226). $D_4^{13,7}$:

1,0227; $n_{\alpha}^{13,7}$: 1,4904; $n_{D}^{13,7}$: 1,4941; $n_{\beta}^{13,7}$: 1,5036; $n_{\gamma}^{13,7}$: 1,5116 (NASINI, CARRARA, *G.* **24** I, 275, 278). Mit Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar (KN., *A.* **279**, 225). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $3,6 \times 10^{-11}$ (bestimmt aus der Erhöhung der Löslichkeit von Zimtsäure) (DEDICHEN, *B.* **39**, 1832, 1847). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Pyrazol-carbonsäure-(3 bezw. 5) (KN., D. R. P. 74619; *A.* **279**, 231; v. R., *B.* **27**, 956; *J. pr.* [2] **52**, 46). Bei der Einw. von Brom in wäßr. Lösung entsteht 4-Brom-3(bezw. 5)-methyl-pyrazol (KN., *A.* **279**, 227, 228; vgl. v. AUWERS, KOHLHAAS, *A.* **437** [1924], 48 Anm. 4; v. AU., BÄHR, *J. pr.* [2] **116** [1927], 93). Beim Erhitzen mit Salpeterschwefelsäure im Wasserbad bildet sich 4-Nitro-3(bezw. 5)-methyl-pyrazol (KN., *A.* **279**, 228). Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (20% Anhydridgehalt) auf 100° führt zur Bildung von 3(bezw. 5)-Methyl-pyrazol-sulfonsäure-(4) (KN., *A.* **279**, 230). — Wirkt lokalanästhetisch, zugleich aber reizend (KN., *A.* **279**, 226). — $AgC_4H_5N_2$. Amorph (v. R., *J. pr.* [2] **52**, 49; KN., *A.* **279**, 226). — $2C_4H_6N_2 + AgNO_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 121° (KN., D. R. P. 74619; *A.* **279**, 227). — $2C_4H_6N_2 + 3HgCl_2$. Nadeln. F: 165—168° (KN., D. R. P. 74619; *A.* **279**, 227), 170—171° (v. R., *J. pr.* [2] **52**, 49). — $2C_4H_6N_2 + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. F: 253° (Zers.); schwer löslich (KN., *A.* **279**, 226; vgl. a. BALBIANO, *R. A. L.* [5] **1** II, 368). — $2C_4H_6N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Rotgelbe Nadeln. F: 181° (Zers.) (M.). Leicht löslich (M.; v. R., *J. pr.* [2] **52**, 49). Liefert beim Erhitzen auf ca. 230° eine Verbindung $C_8H_{10}N_4Cl_2Pt = (C_4H_5N_2)_2PtCl_2$ (M.). — Pikrat $C_4H_6N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 142° (M.), 144° bis 145° (v. R., *J. pr.* [2] **52**, 49). Sehr leicht löslich in Wasser (M.).

1.5-Dimethyl-pyrazol $C_5H_8N_2 = \begin{matrix} HC = C\cdot CH_3 \\ HC{:}N\cdot N\cdot CH_3 \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, HOLLMANN, *B.* **59** [1926], 603, 606; ROJAHN, *B.* **59**, 609. — *B.* Aus Natrium-formylaceton und Methylhydrazinsulfat in Natronlauge (RIECKE, Dissertation [Jena 1898], S. 41)[1]). Beim Erhitzen von 3(bezw. 5)-Methyl-pyrazol mit 1 Mol Methyljodid in Äther auf 120° (L. KNORR, *A.* **279**, 230)[1]). Bei der Destillation von 1.2.3-Trimethyl-pyrazoliumjodid (RIE.; JOWETT, POTTER, *Soc.* **83**, 468)[1]). — Flüssigkeit von pyridinähnlichem Geruch. Kp: 150—153° (RIE.), 153° (korr.) (v. AU., H.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (RIE.). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat 1-Methyl-pyrazol-carbonsäure-(5) (J., P.; vgl. Ro.). — $C_5H_8N_2 + HCl + aq$. Hygroskopische Prismen. F: 160° (J., P.). — $C_5H_8N_2 + HCl + AuCl_3 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. F: 175° (J., P.). — Pikrat $C_5H_8N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 170—171° (E. KNORR, Dissertation [Jena 1897], S. 28; RIE.), 172° (v. AU., H.; Ro.).

1.2.3-Trimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_6H_{12}ON_2 = \begin{matrix} HC \text{———} C\cdot CH_3 \\ HC\cdot N(CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot OH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC = C\cdot CH_3 \\ HC{:}N(CH_3)(OH)\cdot N\cdot CH_3 \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, HOLLMANN, *B.* **59** [1926], 1289. — *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen einer methylalkoholischen Lösung von 10 g 3(bezw. 5)-Methyl-pyrazol mit 34,5 g Methyljodid im Rohr auf 110° (JOWETT, POTTER, *Soc.* **83**, 467; vgl. KNORR, *A.* **279**, 230). — Jodid $C_6H_{11}N_2\cdot I$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 256° (J., P.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther (J., P.). — $2C_6H_{11}N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Prismen. Zersetzt sich bei 225° (K.).

1-Phenyl-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_{10}N_2 = \begin{matrix} HC \text{———} C\cdot CH_3 \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Neben 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol beim Behandeln von Natrium-formylaceton mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (CLAISEN, STYLOS, *B.* **21**, 1147; CL., ROOSEN, *B.* **24**, 1889, 1890; *A.* **278**, 274, 293). Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol mit 20%iger Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 170—180° (MICHAELIS, BEHN, *B.* **33**, 2606). Aus 1-Phenyl-5-brom-3-methyl-pyrazol beim Erwärmen mit Zinkstaub in konz. Salzsäure (MI., BEHN). Beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolidon-(5) mit Phosphorpentasulfid auf 200—210° (KNORR, DUDEN, *B.* **25**, 766; **26**, 103). Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) bei der Destillation mit Zinkstaub (KNORR, *A.* **238**, 198, 201), beim Erhitzen mit Phosphortribromid und rotem Phosphor im Rohr auf 220° (STOERMER, *B.* **40**, 484; STOE., MARTINSEN,

---

1) Hierbei entsteht auch das isomere 1.3-Dimethyl-pyrazol $\begin{matrix} HC \text{———} C\cdot CH_3 \\ HC\cdot N(CH_3)\cdot N \end{matrix}$ (in unreinem Zustand schon von E. KNORR, Dissertation [Jena 1897], S. 31 und RIECKE, Dissertation [Jena 1898], S. 40 erhalten), das bei 136° siedet (v. AUWERS, HOLLMANN, *B.* **59** [1926], 603, 606, 1283, 1294, 1296) und ein Pikrat vom Schmelzpunkt 137° (v. AU., H.), 138° (ROJAHN, *B.* **59**, 609) liefert.

A. **352**, 328 Anm. 11; vgl. STOE., *B.* **36**, 3988) oder beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid auf 200—210° (ANDREOCCI, *R. A. L.* [4] **7** I, 270). Beim Erhitzen von 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) (Antipyrin) mit Phosphorpentasulfid auf 200—210° (AN., *R. A. L.* [4] **7** I, 270). Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolthion-(5) beim Erhitzen mit fein verteiltem Kupfer unter Zusatz von Toluol auf 180° oder beim Destillieren mit fein verteiltem Silber oder mit Phosphorpentasulfid (MICHAELIS, *A.* **361**, 260, 266). Beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-carbonsäure-(4) auf 230° (BALBIANO, SEVERINI, *G.* **23** I, 354; vgl. a. BA., *G.* **28** I, 387) oder ca. 240° (WISLICENUS, BREIT, *A.* **356**, 40) oder von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-carbonsäure-(5) auf 200—210° (ACH, *A.* **253**, 55; vgl. CL., *A.* **295**, 305, 306; CL., ROO., *A.* **278**, 288, 290). Neben 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-carbonsäure-(4) beim Erhitzen von 1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(4)-essigsäure-(3) im Vakuum auf 140° (WIS., BREIT) oder bei der Destillation von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-dicarbonsäure-(4.5) (BÜLOW, *B.* **33**, 3270). Beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-sulfonsäure-(5) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° (MI., *A.* **361**, 274). Neben 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-pyrazol beim Erhitzen von 4.4′-Benzal-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] mit Phosphortribromid und rotem Phosphor im Rohr auf 215—220° (STOE., MAR.).

Nadeln (aus verd. Alkohol oder aus Petroläther). F: 36,5° (MICHAELIS, BEHN, *B.* **33**, 2606), 37° (CLAISEN, ROOSEN, *B.* **24**, 1890; *A.* **278**, 276; BALBIANO, SEVERINI, *G.* **23** I, 354; STOERMER, *B.* **36**, 3988), 39° (KNORR, DUDEN, *B.* **26**, 105). Kp_{720}: 254—255° (CL., ROO., *A.* **278**, 276); Kp_{753}: 254—255° (korr.) (ACH, *A.* **253**, 56). Flüchtig mit Wasserdampf (KNORR, *A.* **238**, 202; ACH; ANDREOCCI, *R. A. L.* [4] **7** I, 271). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Benzol, Ligroin (ACH) und Petroläther, fast unlöslich in kaltem Wasser (AN., *R. A. L.* [4] **7** I, 271). Leicht löslich in verd. Salzsäure (CL., ROO., *A.* **278**, 276). — Liefert bei der Einw. von Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung 3(bezw. 5)-Methyl-pyrazol (KNORR, *A.* **279**, 190, 220), in alkal. Lösung 1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(3) (BA., SEV.; CL., ROO., *A.* **278**, 277; vgl. a. AN., *R. A. L.* [4] **7** I, 270, 271). Bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol entsteht 1-Phenyl-3-methyl-Δ^2-pyrazolin (S. 30) (ACH; KNORR, DU., *B.* **26**, 108). Bei der Einw. von 1 Mol Brom in Eisessig bildet sich 1-Phenyl-4-brom-3-methyl-pyrazol (MI., BEHN). Gibt beim Eintragen in rauchende Salpetersäure unter Kühlung 1-[4-Nitro-phenyl]-3-methyl-pyrazol (KNORR, *A.* **279**, 221). — $C_{10}H_{10}N_2+HCl$. Sehr leicht löslich in Wasser (AN., *R. A. L.* [4] **7** I, 271). — $2C_{10}H_{10}N_2+2HCl+PtCl_4$ (bei 100°). F: 173° (Zers.) (CL., ROO., *A.* **278**, 276). — $2C_{10}H_{10}N_2+2HCl+PtCl_4+2H_2O$. Orangerote Tafeln. Wird bei 100° wasserfrei und geht beim Erhitzen auf höhere Temperatur in die Verbindung $C_{20}H_{18}N_4Cl_2Pt = (C_{10}H_9N_2)_2PtCl_2$ über (AN., *R. A. L.* [4] **7** II, 158; vgl. a. BA., *G.* **23** I, 528). — $2C_{10}H_{10}N_2+2HCl+PtCl_4+3H_2O$. Orangegelbe Prismen (AN., *R. A. L.* [4] **7** II, 158; vgl. CL., ROO., *A.* **278**, 276). Verhält sich beim Erhitzen wie das vorhergehende Salz (AN., *R. A. L.* [4] **7** II, 158).

1-[4-Brom-phenyl]-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_9N_2Br = \begin{matrix} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ HC\cdot N(C_6H_4Br)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von 1-[4-Brom-phenyl]-5-brom-3-methyl-pyrazol mit Zinkstaub in konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (MICHAELIS, SCHWABE, *B.* **33**, 2614). — Krystalle (aus Alkohol). F: 94°. — Liefert bei der Einw. von Brom 1-[4-Brom-phenyl]-4-brom-3-methyl-pyrazol.

1-[4-Nitro-phenyl]-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_9O_2N_3 = \begin{matrix} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ HC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Eintragen von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol in rauchende Salpetersäure unter Kühlung (KNORR, *A.* **279**, 221). — Nadeln (aus Alkohol). F: 166°.

1-Phenyl-5-methyl-pyrazol $C_{10}H_{10}N_2 = \begin{matrix} HC{=\!=}C\cdot CH_3 \\ HC{:}N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Neben 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol beim Behandeln von Natrium-formylaceton mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (CLAISEN, STYLOS, *B.* **21**, 1147; CL., ROOSEN, *B.* **24**, 1889, 1890; *A.* **278**, 274, 293). Bei der Destillation von 1-Phenyl-2.5-dimethyl-pyrazoliumbromid (MICHAELIS, *A.* **338**, 306). Durch Erhitzen von 1-Phenyl-5-methyl-pyrazolon-(3) mit Phosphortribromid und rotem Phosphor im Rohr auf ca. 220° und Erwärmen des Reaktionsprodukts mit Zinn und Salzsäure (STOERMER, *B.* **40**, 484; STOE., MARTINSEN, *A.* **352**, 327, 333, 334). Beim Destillieren von 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-carbonsäure-(4) (CL., *A.* **295**, 304, 315) oder von 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-carbonsäure-(3) (CL., STY., *B.* **21**, 1143; CL., R., *B.* **24**, 1891; *A.* **278**, 281, 290; KNORR, *A.* **279**, 223; vgl. STOE.; STOE., MAR.). Neben 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-carbonsäure-(4) bei der Destillation von 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.4) (BÜLOW, SCHLESINGER, *B.* **32**, 2891; STOLZ, *B.* **33**, 264; B., *B.* **33**, 3269). — Öl von chinolinähnlichem Geruch (STOE.). Bleibt bei —20° flüssig (CL., R., *A.* **278**, 275). Kp_{762}: 263,5° (korr.) (STOE.; STOE., MAR.). Flüchtig mit Wasserdampf (B., SCH.; STOE., MAR.). Leicht löslich

in verd. Salzsäure (STOE., MAR.). — Liefert bei der Einw. von Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung 3(bezw. 5)-Methyl-pyrazol (KNORR), in alkal. Lösung 1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(5) (CL., R., *A.* **278**, 292; STOE., MAR.). — Chloroaurat. Krystalle (aus Alkohol + Salzsäure). F: 124—125° (STOE.; STOE., MAR.). — $2C_{10}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Tafeln (aus Alkohol + Salzsäure). F: 198° (B., SCH.), 198—199° (B.; STOE.). — Pikrat. Krystalle (aus Alkohol). F: 97—98° (STOE.; STOE., MAR.).

1-[4-Nitro-phenyl]-5-methyl-pyrazol $C_{10}H_9O_2N_3 = \begin{matrix} HC{=\!=}C\cdot CH_3 \\ HC{:}N\cdot N\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-[4-Nitro-phenyl]-5-methyl-pyrazol-carbonsäure-(3) auf 165—170° (KNORR, *A.* **279**, 224). — Blättchen (aus Alkohol). F: 161°. — Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 1-[4-Amino-phenyl]-5-methyl-pyrazol.

1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{11}H_{14}ON_2 = \begin{matrix} HC{-\!-}C\cdot CH_3 \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot OH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC{=\!=}C\cdot CH_3 \\ HC{:}N(C_6H_5)(OH)\cdot N\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol mit Methyljodid im Rohr auf 100° (CLAISEN, ROOSEN, *A.* **278**, 276; BALBIANO, SEVERINI, *G.* **23** I, 355). Eine Lösung des Pyrazoliumhydroxyds erhält man beim Schütteln einer Lösung des Jodids mit Silberoxyd (MICHAELIS, *A.* **339**, 125). — Die Lösung des Hydroxyds reagiert stark alkalisch; Verhalten dieser Lösung beim Eindampfen auf dem Wasserbad: M. Verhalten des Jodids und des Chlorids gegen Natronlauge: M. — Jodid $C_{11}H_{13}N_2\cdot I$. Würfel (aus Alkohol + Äther). F: 144° (CL., R.; B., S.; M.). Schwer löslich in Äther (CL., R.), leicht in Alkohol (CL., R.; STOERMER, *B.* **40**, 488). — Chloroplatinat. Krystallinisch. F: 218° (M.).

1-[4-Brom-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{11}H_{13}ON_2Br = \begin{matrix} HC{-\!-}C\cdot CH_3 \\ HC\cdot N(C_6H_4Br)\cdot N(CH_3)\cdot OH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC{=\!=}C\cdot CH_3 \\ HC{:}N(C_6H_4Br)(OH)\cdot N\cdot CH_3 \end{matrix}$. — Jodid $C_{11}H_{12}BrN_2\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 1-[4-Brom-phenyl]-3-methyl-pyrazol mit Methyljodid auf 110—120° (MICHAELIS, SCHWABE, *B.* **33**, 2614). F: 224°. Schwer löslich in Wasser.

1-Phenyl-2.5-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{11}H_{14}ON_2 = \begin{matrix} HC{=\!=}C\cdot CH_3 \\ HC{:}N(CH_3)(OH)\cdot N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC{-\!-}C\cdot CH_3 \\ HC\cdot N(CH_3)\cdot N(C_6H_5)\cdot OH \end{matrix}$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol mit Methyljodid im Rohr auf 100° (CLAISEN, ROOSEN, *A.* **278**, 291; vgl. BÜLOW, SCHLESINGER, *B.* **32**, 2891; STOLZ, *B.* **33**, 264; MICHAELIS, *A.* **338**, 307; STOERMER, *B.* **40**, 485). Das Bromid bildet sich neben 1-Phenyl-2.5-dimethyl-selenopyrazolon-(3) bei der Einw. von Soda-Lösung auf die Verbindung $C_{11}H_{12}N_2Br_2Se$ (s. bei 1-Phenyl-2.5-dimethyl-selenopyrazolon-(3); Syst. No. 3561) (MI.). — Bromid $C_{11}H_{13}N_2\cdot Br$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Wasser (MI.). — Jodid $C_{11}H_{13}N_2\cdot I$. Tafeln (aus Alkohol). F: 256—257° (in zugeschmolzener Capillare) (STOE.; STOE., MARTINSEN, *A.* **352**, 337), 282° (Zers.) (STOLZ; vgl. CL., R.; CL., *A.* **295**, 315; B., SCH.; MI.; STOE.; STOE., MAR.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol (CL., R.; STOE.), fast unlöslich in Äther (CL., R.).

2-Äthyl-1-phenyl-5-methyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{12}H_{16}ON_2 = \begin{matrix} HC{=\!=}C\cdot CH_3 \\ HC{:}N(C_2H_5)(OH)\cdot N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC{-\!-}C\cdot CH_3 \\ HC\cdot N(C_2H_5)\cdot N(C_6H_5)\cdot OH \end{matrix}$. — Jodid $C_{12}H_{15}N_2\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol mit Äthyljodid im Rohr auf 100° (CLAISEN, ROOSEN, *A.* **278**, 291). Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 208° (CL., R.; CL., *A.* **295**, 315; STOERMER, *B.* **40**, 485; ST., MARTINSEN, *A.* **352**, 338). Leicht löslich in Alkohol (CL., R.).

1-p-Tolyl-3-methyl-pyrazol $C_{11}H_{12}N_2 = \begin{matrix} HC{-\!-}C\cdot CH_3 \\ HC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-p-Tolyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 170—180° (MICHAELIS, SUDENDORF, *B.* **33**, 2617). — Blättchen. F: 50°.

1-p-Tolyl-5-methyl-pyrazol $C_{11}H_{12}N_2 = \begin{matrix} HC{=\!=}C\cdot CH_3 \\ HC{:}N\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Neben 1-p-Tolyl-5-methyl-pyrazol-carbonsäure-(4) beim Destillieren von 1-p-Tolyl-5-methyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.4) (BÜLOW, SCHLESINGER, *B.* **33**, 3365). — Stark riechendes Öl. Kp: 270—280°. Flüchtig mit Wasserdampf. — $2C_{11}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (aus Salzsäure). F: 214° (Zers.).

1-β-Naphthyl-5-methyl-pyrazol $C_{14}H_{12}N_2 = \frac{HC{=\!=}C\cdot CH_3}{HC:N\cdot N\cdot C_{10}H_7}$. *B.* Bei der Destillation von 1-β-Naphthyl-5-methyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.4) (B., Sch., *B.* **33**, 3368). — F: 65°. Kp: 320—330°. — $2C_{14}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelb, krystallinisch. F: 217°.

1-[4-Sulfo-phenyl]-3(oder 5)-methyl-pyrazol $C_{10}H_{10}O_3N_2S =$ $\frac{HC{-\!-\!-}C\cdot CH_3}{HC\cdot N(C_6H_4\cdot SO_3H)\cdot N}$ oder $\frac{HC{=\!=}C\cdot CH_3}{HC:N\cdot N\cdot C_6H_4\cdot SO_3H}$. *B.* Beim Erwärmen einer wäßr. Lösung von Natrium-formylaceton mit Phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) (Claisen, Roosen, *A.* **278**, 301). — Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser.

1-[4-Amino-phenyl]-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_{11}N_3 = \frac{HC{-\!-\!-}C\cdot CH_3}{HC\cdot N(C_6H_4\cdot NH_2)\cdot N}$. *B.* Beim Behandeln von 1-[4-Nitro-phenyl]-3-methyl-pyrazol mit Zinnchlorür und Salzsäure (Knorr, *A.* **279**, 221). — Prismen (aus Wasser). F: 99°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Liefert bei der Einw. von Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung 3(bezw. 5)-Methyl-pyrazol.

1-[4-Amino-phenyl]-5-methyl-pyrazol $C_{10}H_{11}N_3 = \frac{HC{=\!=}C\cdot CH_3}{HC:N\cdot N\cdot C_6H_4\cdot NH_2}$. *B.* Bei der Reduktion von 1-[4-Nitro-phenyl]-5-methyl-pyrazol mit Zinnchlorür und Salzsäure (Knorr, *A.* **279**, 225). — Prismen (aus Wasser). F: 201—202°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. — Liefert bei der Einw. von Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung 3(bezw. 5)-Methyl-pyrazol.

1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_9N_2Cl = \frac{HC{-\!-\!-}C\cdot CH_3}{ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N}$. *B.* Bei der trocknen Destillation von 1-Phenyl-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumchlorid (Antipyrinchlorid) (Michaelis, Pasternack, *B.* **32**, 2405). Beim Destillieren von 1-[4-Carboxy-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol mit Bariumhydroxyd (M., Sudendorf, *B.* **33**, 2619). Aus 1-Phenyl-5-acetoxy-, 1-Phenyl-5-butyryloxy- oder 1-Phenyl-5-benzoyloxy-3-methyl-pyrazol beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid (M., Bender, *B.* **36**, 530). Beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) mit Phosphoroxychlorid (M., Röhmer, *B.* **31**, 2908; M., P.; M., Behn, *B.* **33**, 2595) oder mit Phosphortrichlorid (M., P.). Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol-carbonsäure-(4) im Rohr auf 230—240° (M., Voss, Greiss, *B.* **34**, 1303). Aus 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol-phosphinsäure-(4) beim Erhitzen für sich oder mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° (M., P.). — Öl von eigentümlichem Geruch. Kp_{10}: 134°; Kp_{20}: 148° (M., P.); Kp: 276° (korr.) (M., Dorn, *A.* **352**, 170). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (M., P.). D^{18}: 1,1999 (M., P.). Löslich in konz. Salzsäure (M., R.; M., P.). — Wird durch Chromsäure bei gelinder Behandlung nicht angegriffen, bei stärkerer Oxydation zerstört (M., S.). Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 170—180° 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol (M., Behn). Reduktion mit Natrium in Alkohol: M., R.; M., Behn. Beim Einleiten von Chlor entstehen 1-Phenyl-4.5-dichlor-3-methyl-pyrazol und 1-[4-Chlor-phenyl]-4.5-dichlor-3-methyl-pyrazol (M., P.). Beim Zusatz von Brom zur Lösung in Petroläther bildet sich das Bromadditionsprodukt des 1-Phenyl-5-chlor-4-brom-3-methyl-pyrazols $C_{10}H_8N_2ClBr + 2Br$ (M., P.). Gibt bei der Einw. von 1 Mol HNO_3 in konz. Schwefelsäure 1-[4-Nitro-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol, bei Anwendung von rauchender Salpetersäure entsteht außerdem 1-[4-Nitro-phenyl]-5-chlor-4-nitro-3-methyl-pyrazol (M., Behn; vgl. M., *A.* **378** [1911], 297, 334). Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 120° bildet sich 1-Phenyl-4.5-dichlor-3-methyl-pyrazol (M., P.). Durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 200° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser erhält man 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol-phosphinsäure-(4) (M., P.). Wird von Ammoniak selbst beim Erhitzen auf hohe Temperaturen nicht angegriffen (M., *A.* **339**, 119). Verbindet sich mit Methylbromid bezw. Methyljodid beim Erhitzen im Rohr auf 100° zu 1-Phenyl-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumbromid bezw. -jodid (M., P.). Beim Erhitzen mit überschüssigem Äthylbromid im Rohr auf 150° entsteht 1-Phenyl-5-brom-3-methyl-pyrazol (M., Behn); unter gleichen Reaktionsbedingungen erhält man mit Äthyljodid 2-Äthyl-1-phenyl-5-jod-3-methyl-pyrazoliumjodid

(M., P.). Erhitzen mit Allylbromid im Rohr auf 90° führt zur Bildung von 2-Allyl-1-phenyl-5-brom-3-methyl-pyrazoliumbromid (M., *A.* 331, 211). — $C_{10}H_9N_2Cl + HCl$. Hygroskopische Nadeln. F: 87—88° (M., P.). Wird durch Wasser zersetzt (M., P.). — $2C_{10}H_9N_2Cl + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Blättchen. F: 174° (M., P.).

1-[4-Brom-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_8N_2ClBr$ = HC——C·CH₃ / ClC·N(C_6H_4Br)·N. *B.* Beim Erhitzen von 1-[4-Brom-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 150—160° (MICHAELIS, SCHWABE, *B.* 33, 2608). — Nadeln. F: 82°. Kp_{11}: 165°. Mit Wasserdampf sehr langsam flüchtig. Leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Wasser. Löslich in konz. Salzsäure. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 1-Phenyl-3-methyl-Δ^2-pyrazolin (S. 30). — $2C_{10}H_8N_2ClBr + 2HCl + PtCl_4$. Gelbbraune Krystalle.

1-[2-Nitro-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_8O_2N_3Cl$ = HC——C·CH₃ / ClC·N(C_6H_4·NO_2)·N. *B.* Beim Erhitzen des aus 2-Nitro-phenylhydrazin und Acetessigsäureäthylester entstehenden Acetessigsäureäthylester-[2-nitro-phenylhydrazons] (vgl. Ergw. Bd. XV, S. 128) mit Phosphoroxychlorid (MICHAELIS, BEHN, *B.* 33, 2599; vgl. M., *A.* 378 [1911], 319). — Nadeln (aus Alkohol). F: 105,5° (M., B.). — Liefert beim Bromieren 1-[2-Nitro-phenyl]-5-chlor-4-brom-3-methyl-pyrazol (M., B.).

1-[3-Nitro-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_8O_2N_3Cl$ = HC——C·CH₃ / ClC·N(C_6H_4·NO_2)·N. *B.* Beim Erhitzen von 1-[3-Nitro-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) mit Phosphoroxychlorid auf 150° (MICHAELIS, BEHN, *B.* 33, 2598). — Nadeln (aus Alkohol). F: 103°. — Gibt beim Bromieren 1-[3-Nitro-phenyl]-5-chlor-4-brom-3-methyl-pyrazol.

1-[4-Nitro-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_8O_2N_3Cl$ = HC——C·CH₃ / ClC·N(C_6H_4·NO_2)·N. *B.* Beim Behandeln von 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol mit 1 Mol konz. Salpetersäure in konz. Schwefelsäure in der Wärme (M., B., *B.* 33, 2596, 2600). Beim Erhitzen von 1-[4-Nitro-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) mit Phosphoroxychlorid (M., B.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 101°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol. Löslich in konz. Salzsäure. — Bei der Reduktion mit Ammoniumsulfid oder Zinn und Salzsäure bildet sich 1-[4-Amino-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol. Liefert beim Bromieren 1-[4-Nitro-phenyl]-5-chlor-4-brom-3-methyl-pyrazol. Beim Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid auf 125° entsteht 1-[4-Nitro-phenyl]-5-jod-2.3-dimethyl-pyrazoliumjodid.

1-[4-Brom-2(oder 3)-nitro-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol(?) $C_{10}H_7O_2N_3ClBr$ = HC——C·CH₃ / ClC·N(C_6H_3Br·NO_2)·N (?). *B.* Beim Behandeln von 1-[4-Brom-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol mit 1 Mol HNO_3 in konz. Schwefelsäure (MICHAELIS, SCHWABE, *B.* 33, 2613). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115°. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn in salzsaurer Lösung 1-[4-Brom-2 (oder 3)-amino-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol(?).

1-[4-Brom-x.x-dinitro-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol oder 1-[4-Brom-2(oder 3)-nitro-phenyl]-5-chlor-4-nitro-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_6O_4N_4ClBr$ = HC——C·CH₃ / ClC·N[C_6H_2Br(NO_2)$_2$]·N oder O_2N·C——C·CH₃ / ClC·N(C_6H_3Br·NO_2)·N. *B.* Beim Behandeln von 1-[4-Brom-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol mit rauchender Salpetersäure oder überschüssiger Salpeterschwefelsäure (MICHAELIS, SCHWABE, *B.* 33, 2613). — Krystalle (aus Alkohol). F: 158°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in konz. Salzsäure.

1-Phenyl-3-chlor-5-methyl-pyrazol $C_{10}H_9N_2Cl$ = HC══C·CH₃ / ClC:N·N·C_6H_5. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-methyl-pyrazolon-(3) mit Phosphoroxychlorid oder Phosphortrichlorid im Rohr auf 205—210° (K. MAYER, *B.* 36, 718; MICHAELIS, *A.* 338, 285). Aus 1-Phenyl-2.5-dimethyl-pyrazolon-(3) beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im offenen Gefäß auf 160° bis 175° (MI.). — Flüssigkeit. Erstarrt nicht bei —10° (MI.). Kp_{15}: 170° (MAY.; MI.); Kp: 304° (MI.). Ist mit Wasserdampf langsam flüchtig (MI.). D^{19}: 1,2054 (MI.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und in konz. Salzsäure (MI.). — Liefert bei der Einw. von Brom in Eisessig 1-Phenyl-3-chlor-4-brom-5-methyl-pyrazol (MI.). Verbindet sich leicht mit Methylhalogeniden zu den entsprechenden 1-Phenyl-3-chlor-2.5-dimethyl-pyrazoliumsalzen (MAY.; MI.).

1-[4-Brom-phenyl]-3-chlor-5-methyl-pyrazol $C_{10}H_8N_2ClBr = \begin{matrix} HC \!=\!=\! C\cdot CH_3 \\ ClC{:}N\cdot N\cdot C_6H_4Br \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-[4-Brom-phenyl]-5-methyl-pyrazolon-(3) mit überschüssigem Phosphoroxychlorid im Rohr auf 210° (MICHAELIS, STIEGLER, *A.* **358**, 144). — Krystalle (aus Alkohol oder verd. Essigsäure). F: 45°. Kp_{15}: 200°; Kp_{30}: 211°. Löslich in konz. Mineralsäuren.

1-[3-Nitro-phenyl]-3-chlor-5-methyl-pyrazol $C_{10}H_8O_2N_3Cl = \begin{matrix} HC \!=\!=\! C\cdot CH_3 \\ ClC{:}N\cdot N\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-[3-Nitro-phenyl]-5-methyl-pyrazolon-(3) mit überschüssigem Phosphoroxychlorid auf 190° (M., ST., *A.* **358**, 151). — Blätter. F: 135°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform. Löslich in konz. Säuren.

1-Phenyl-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{11}H_{13}ON_2Cl = \begin{matrix} HC \text{———} C\cdot CH_3 \\ ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot OH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC \!=\!=\! C\cdot CH_3 \\ ClC{:}N(C_6H_5)(OH)\cdot N\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Das Bromid bezw. das Jodid entsteht beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol mit Methylbromid bezw. Methyljodid im Rohr auf 100° (MICHAELIS, PASTERNACK, *B.* **32**, 2407, 2408). Das Chlorid („Antipyrinchlorid") bildet sich beim Erhitzen von Antipyrin mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 150°, neben geringen Mengen 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol (M., P.; vgl. M., BEHN, *B.* **33**, 2595); man erhält es auch beim Erhitzen der wäßr. Lösung des Jodids mit Silberchlorid (M., P.). Eine Lösung des Pyrazoliumhydroxyds erhält man beim Schütteln einer wäßr. Lösung des Chlorids mit Silberoxyd (M., P.).

Die wäßr. Lösung des Pyrazoliumhydroxyds reagiert stark alkalisch und gibt auf Zusatz von Salzsäure Antipyrinchlorid zurück (MICHAELIS, PASTERNACK, *B.* **32**, 2406). Beim Eindampfen der wäßr. Lösung des Hydroxyds entstehen Antipyrin und Antipyrinchlorid (M., BEHN, *B.* **33**, 2595; vgl. M., P.). Das Chlorid zerfällt bei der Destillation in 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol und Methylchlorid (M., P.). Beim Erhitzen des Chlorids mit Phosphoroxychlorid und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Wasser erhält man 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol-phosphinsäure-(4) (M., P.). Beim Behandeln des Chlorids oder des Jodids mit alkohl. Kaliauge entsteht Antipyrin (M., BEHN; M., SUDENDORF, *B.* **33**, 2619; vgl. M., P.). Die Salze liefern bei der Einw. von Ammonium- oder Alkalihydrosulfid in wäßriger oder alkoholischer Lösung in der Wärme 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolthion-(5) (Syst. No. 3561) (M., BINDEWALD, *B.* **33**, 2873; M., D. R. P. 122287; *C.* **1901** II, 327; *Frdl.* **6**, 1142; *A.* **320**, 4; **331**, 197). Dieses bildet sich auch beim Erhitzen des Chlorids mit Natriumthiosulfat in wäßr. Lösung (M., *A.* **331**, 197). Erhitzt man das Chlorid mit Natriumsulfit in wenig Wasser, so erhält man das Anhydrid des 1-Phenyl-5-sulfo-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyds (Syst. No. 3707) (M., *A.* **331**, 206). Beim Erhitzen des Chlorids mit 3—4 Tln. 25%igem wäßr. Ammoniak auf 125—150° bilden sich 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-imid (Syst. No. 3561) und etwas Antipyrin (STOLZ, *B.* **36**, 3282). 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-imid entsteht auch beim Erhitzen des Chlorids mit 1—2 Tln. Ammoniumcarbonat im Rohr auf 200°; daneben bilden sich geringe Mengen 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol und 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid (Syst. No. 3561) (STOLZ; vgl. M., GUNKEL, *B.* **34**, 726); die letztgenannte Verbindung erhält man in größerer Menge, wenn die Reaktion bei höherer Temperatur verläuft (M., HEPNER, *B.* **36**, 3272; M., *A.* **339**, 135, 136). Beim Erhitzen des Chlorids oder des Jodids mit Anilin auf 125° entsteht 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-anil (M., H.; M., *A.* **339**, 177, 178). Erhitzt man das Chlorid mit Anilin auf 250°, so erhält man 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-anil (M., G.; vgl. M., H.; vgl. a. SILBERSTEIN, D. R. P. 113384; *C.* **1900** II, 654; *Frdl.* **6**, 1142). Das Chlorid liefert beim Erhitzen mit Methylanilin auf 200° 1-Phenyl-5-methylanilino-3-methyl-pyrazol (Syst. No. 3712) (M., H.). Mit Phenylhydrazin reagiert das Chlorid beim Erhitzen auf dem Wasserbad unter Bildung von 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-phenylhydrazon; analog verläuft die Reaktion mit α-Methyl- und α-Äthyl-phenylhydrazin (M., KOBERT, *B.* **42**, 2765, 2767, 2769).

Chlorid, „Antipyrinchlorid" $C_{11}H_{12}ClN_2\cdot Cl + H_2O$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Schmilzt wasserhaltig bei 116—117°, wasserfrei bei 224° (MICHAELIS, PASTERNACK, *B.* **32**, 2405). Ist hygroskopisch (M., P.). Verwittert über Schwefelsäure im Vakuum (M., P.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther (M., P.) und heißem Toluol (M., BEHN, *B.* **33**, 2596). — Bromid $C_{11}H_{12}ClN_2\cdot Br$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 256°; leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (M., P.). — $C_{11}H_{12}ClN_2\cdot Br + 2Br$. *B.* Aus dem Chlorid und Brom in Eisessig (M., P.). Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 136° (M., P.). — Jodid $C_{11}H_{12}ClN_2\cdot I$. Nadeln (aus Alkohol), Krystalle (aus Wasser). F: 241° (M., SU.). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, unlöslich in Äther (M., P.). — $C_{11}H_{12}ClN_2\cdot I + 4I$. *B.* Aus dem Chlorid durch Zusatz von Jod-Kaliumjodid-Lösung (M., P.). Jodähnliche, grünschillernde Blättchen (aus Alkohol). F: 64°; sehr schwer löslich in

Wasser, leichter in Eisessig und heißem Alkohol (M., P.). — $C_{11}H_{12}ClN_2\cdot Cl + AuCl_3$. Hellgelbe Blättchen. F: 145° (M., P.). — $C_{11}H_{12}ClN_2\cdot Cl + HgCl_2$. Krystalle. F: ca. 98° (M., P.). — $2C_{11}H_{12}ClN_2\cdot Cl + PtCl_4$. Bräunlichgelbe Blättchen (aus Wasser). F: 218° (M., P.). — Pikrat $C_{11}H_{12}ClN_2\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Gelbe Blätter (aus Wasser). F: 146° (M., P.).

1-[4-Brom-phenyl]-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{11}H_{12}ON_2ClBr$ = HC——C·CH₃ / ClC·N(C₆H₄Br)·N(CH₃)·OH bezw. HC═C·CH₃ / ClC:N(C₆H₄Br)(OH)·N·CH₃. *B.* Das Bromid bezw. das Jodid entsteht beim Erhitzen von 1-[4-Brom-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol mit Methylbromid auf 150° bezw. mit Methyljodid auf 120—130° (MICHAELIS, SCHWABE, *B.* **33**, 2609). Das Chlorid erhält man aus dem Jodid durch Silberchlorid (M., SCH.). — Die Salze liefern beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge 1-[4-Brom-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5). — Chlorid $C_{11}H_{11}ClBrN_2\cdot Cl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 228°. Zerfällt bei höherer Temperatur in seine Komponenten. Sehr leicht löslich in Wasser. — Bromid $C_{11}H_{11}ClBrN_2\cdot Br$. Krystalle (aus Wasser). F: 260°. Zerfällt bei höherer Temperatur in seine Komponenten. — Jodid $C_{11}H_{11}ClBrN_2\cdot I$. Nadeln (aus Wasser). F: 254° (Zers.). — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 170°.

1-Phenyl-3-chlor-2.5-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{11}H_{13}ON_2Cl$ = HC═C·CH₃ / ClC:N(CH₃)(OH)·N·C₆H₅ bezw. HC——C·CH₃ / ClC·N(CH₃)·N(C₆H₅)·OH. *B.* Das Bromid bezw. das Jodid entsteht aus 1-Phenyl-3-chlor-5-methyl-pyrazol beim Erhitzen mit Methylbromid im Rohr im Wasserbad bezw. mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 110—115° (MICHAELIS, *A.* **338**, 289). Das Chlorid bildet sich beim Erhitzen von 1-Phenyl-2.5-dimethyl-pyrazolon-(3) mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 115—120° oder besser am Rückflußkühler auf 120° bis 125° (MI.; vgl. a. STOLZ, *B.* **36**, 3290); man erhält es auch aus dem Jodid beim Erwärmen der wäßr. Lösung mit Silberchlorid (MI.). — Die Salze liefern beim Behandeln mit Alkalien 1-Phenyl-2.5-dimethyl-pyrazolon-(3) (K. MAYER, *B.* **36**, 718; MI.), mit Kaliumhydrosulfid-Lösung 1-Phenyl-2.5-dimethyl-pyrazolthion-(3) (MAY.; MI.). Beim Erhitzen einer wäßr. Lösung des Jodids mit Alkalisulfit bildet sich das Anhydrid des 1-Phenyl-3-sulfo-2.5-dimethyl-pyrazoliumhydroxyds (Syst. No. 3707) (MI.). Erhitzt man das Chlorid mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf 150°, so erhält man 1-Phenyl-2.5-dimethyl-pyrazolon-(3)-imid (ST.). — Chlorid, „3-Antipyrinchlorid" $C_{11}H_{12}ClN_2\cdot Cl + H_2O$. Nadeln (aus Alkohol + Äther) von bitterem Geschmack (MI.). Zersetzt sich bei schnellem Erhitzen zwischen 120° und 175° (MI.). — Bromid $C_{11}H_{12}ClN_2\cdot Br$. Nadeln. Zersetzt sich bei 197—200° in seine Komponenten (MI.). — Jodid $C_{11}H_{12}ClN_2\cdot I$. Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). Zersetzt sich bei 177° (MI.). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, unlöslich in Äther (MI.). — $2C_{11}H_{12}ClN_2\cdot Cl + PtCl_4$. Rote Blättchen (aus Wasser). F: 218° (MI.).

1-[4-Brom-phenyl]-3-chlor-2.5-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{11}H_{12}ON_2ClBr$ = HC═C·CH₃ / ClC:N(CH₃)(OH)·N·C₆H₄Br bezw. HC——C·CH₃ / ClC·N(CH₃)·N(C₆H₄Br)·OH. — Jodid $C_{11}H_{11}ClBrN_2\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 1-[4-Brom-phenyl]-3-chlor-5-methyl-pyrazol mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100—115° (MICHAELIS, STIEGLER, *A.* **358**, 144). Prismen (aus verd. Alkohol). F: 207°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser und in Alkohol.

1-[3-Nitro-phenyl]-3-chlor-2.5-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{11}H_{12}O_3N_3Cl$ = HC═C·CH₃ / ClC:N(CH₃)(OH)·N·C₆H₄·NO₂ bezw. HC——C·CH₃ / ClC·N(CH₃)·N(C₆H₄·NO₂)·OH. — Jodid $C_{11}H_{11}O_2ClN_3\cdot I$. *B.* Durch längeres Erhitzen von 1-[3-Nitro-phenyl]-3-chlor-5-methyl-pyrazol mit Dimethylsulfat im Rohr auf 110° und Umsetzen des methylschwefelsauren Salzes mit Kaliumjodid (M., ST., *A.* **358**, 152). Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 196,5°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol und Chloroform. Liefert bei der Einw. von Kaliumhydrosulfid in Alkohol ein Gemisch von 1-[3-Nitro-phenyl]-2.5-dimethyl-pyrazolthion-(3) und 1-[3-Amino-phenyl]-2.5-dimethyl-pyrazolthion-(3), in wäßr. Lösung nur letztgenannte Verbindung.

1-o-Tolyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol $C_{11}H_{11}N_2Cl$ = HC——C·CH₃ / ClC·N(C₆H₄·CH₃)·N. *B.* Beim Erhitzen von 1-o-Tolyl-3-methyl-pyrazolon-(5) mit überschüssigem Phosphoroxychlorid im Rohr auf 150° (MICHAELIS, EISENSCHMIDT, *B.* **37**, 2229). — Krystalle (aus Alkohol). F: 56°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Petroläther, unlöslich in Wasser. Löslich in konz. Salzsäure. — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure 1-[2-Carboxy-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol.

1-o-Tolyl-3-chlor-5-methyl-pyrazol $C_{11}H_{11}N_2Cl = \begin{array}{l} HC{=\!=}C\cdot CH_3 \\ ClC{:}N\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-o-Tolyl-5-methyl-pyrazolon-(3) mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 200° (MICHAELIS, *A.* 338, 315). — Öl. Kp_{15}: 162°. Mit Wasserdampf flüchtig. Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. Löslich in konz. Salzsäure.

1-o-Tolyl-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{12}H_{15}ON_2Cl = \begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ ClC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot OH \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HC{=\!=}C\cdot CH_3 \\ ClC{:}N(C_6H_4\cdot CH_3)(OH)\cdot N\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 1-o-Tolyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol mit überschüssigem Methyljodid in Methanol im Rohr auf 100° (MICHAELIS, EISENSCHMIDT, *B.* 37, 2229). Das Chlorid erhält man aus dem Jodid durch Silberchlorid (M., EI.). — Chlorid $C_{12}H_{14}ClN_2\cdot Cl + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Ist bei 112° wasserfrei. F: 210°. — Jodid $C_{12}H_{14}ClN_2\cdot I$. Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). F: 231—232°. — Pikrat $C_{12}H_{14}ClN_2\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Gelbe Krystalle (aus Wasser).

1-o-Tolyl-3-chlor-2.5-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{12}H_{15}ON_2Cl = \begin{array}{l} HC{=\!=}C\cdot CH_3 \\ ClC{:}N(CH_3)(OH)\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ ClC\cdot N(CH_3)\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot OH \end{array}$. — Jodid $C_{12}H_{14}ClN_2\cdot I$. *B.* Aus 1-o-Tolyl-3-chlor-5-methyl-pyrazol und Methyljodid bei 100° (MICHAELIS, *A.* 338, 316). Krystalle (aus Wasser). F: 179°. Gibt beim Erwärmen mit Natronlauge 1-o-Tolyl-2.5-dimethyl-pyrazolon-(3).

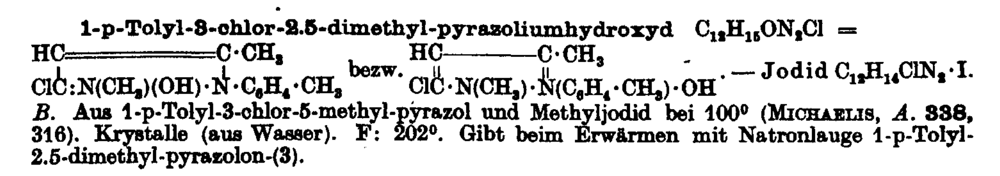
1-p-Tolyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol $C_{11}H_{11}N_2Cl = \begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ ClC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N \end{array}$. *B.* Bei der Destillation von 1-p-Tolyl-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumchlorid (MICHAELIS, SUDENDORF, *B.* 33, 2615). — Krystallmasse von charakteristischem Geruch. F: 30°. Kp_{12}: 148°; Kp_{25}: 172°; Kp: ca. 274°. Löslich in konz. Salzsäure. — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure 1-[4-Carboxy-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 170—180° entsteht 1-p-Tolyl-3-methyl-pyrazol. — $2C_{11}H_{11}N_2Cl + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbene Nadeln. F: 180°.

1-[2(oder 3)-Nitro-4-methyl-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol $C_{11}H_{10}O_2N_3Cl = \begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ ClC\cdot N[C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3]\cdot N \end{array}$. *B.* Beim Nitrieren von 1-p-Tolyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol (M., S., *B.* 33, 2617). — Nadeln (aus Alkohol). F: 81°. — Liefert beim Bromieren 1-[2(oder 3)-Nitro-4-methyl-phenyl]-5-chlor-4-brom-3-methyl-pyrazol.

1-[x.x-Dinitro-4-methyl-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol oder **1-[2(oder 3)-Nitro-4-methyl-phenyl]-5-chlor-4-nitro-3-methyl-pyrazol** $C_{11}H_9O_4N_4Cl = \begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ ClC\cdot N[C_6H_2(NO_2)_2\cdot CH_3]\cdot N \end{array}$ oder $\begin{array}{l} O_2N\cdot C\text{———}C\cdot CH_3 \\ ClC\cdot N[C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3]\cdot N \end{array}$. *B.* Beim Nitrieren von 1-p-Tolyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol (M., S., *B.* 33, 2617). — F: 167°.

1-p-Tolyl-3-chlor-5-methyl-pyrazol $C_{11}H_{11}N_2Cl = \begin{array}{l} HC{=\!=}C\cdot CH_3 \\ ClC{:}N\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-p-Tolyl-5-methyl-pyrazolon-(3) mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 200° (MICHAELIS, *A.* 338, 315). — Krystalle (aus Äther). F: 49°. Kp_{15}: 176°. Mit Wasserdampf flüchtig. Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. Löslich in konz. Salzsäure.

1-p-Tolyl-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{12}H_{15}ON_2Cl = \begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ ClC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot OH \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HC{=\!=}C\cdot CH_3 \\ ClC{:}N(C_6H_4\cdot CH_3)(OH)\cdot N\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von 1-p-Tolyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) mit Phosphoroxychlorid am Rückflußkühler (MICHAELIS, SUDENDORF, *B.* 33, 2615, 2616). Das Bromid bezw. Jodid erhält man beim Erhitzen von 1-p-Tolyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol mit Methylbromid bezw. Methyljodid im Rohr auf 110—120° (M., S.). — Das Chlorid liefert bei der Destillation 1-p-Tolyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol. Beim Behandeln der Salze mit alkoh. Kalilauge oder mit Silberoxyd in wäßr. Lösung bildet sich 1-p-Tolyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5). — Chlorid $C_{12}H_{14}ClN_2\cdot Cl + H_2O$. Krystalle (aus Alkohol und Äther). Schmilzt wasserfrei bei 232°. Sehr hygroskopisch. — Bromid $C_{12}H_{14}ClN_2\cdot Br$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 234°. — Jodid $C_{12}H_{14}ClN_2\cdot I$. Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 245°. — Pikrat $C_{12}H_{14}ClN_2\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Gelbe Nadeln. F: 153°. Schwer löslich in Wasser.



1-p-Tolyl-3-chlor-2.5-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{12}H_{15}ON_2Cl$ = $\begin{matrix} HC & = & C\cdot CH_3 \\ ClC:N(CH_3)(OH)\cdot & & N\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC & - & C\cdot CH_3 \\ ClC\cdot N(CH_3)\cdot & & N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot OH \end{matrix}$. — **Jodid** $C_{12}H_{14}ClN_2\cdot I$. *B.* Aus 1-p-Tolyl-3-chlor-5-methyl-pyrazol und Methyljodid bei 100° (MICHAELIS, *A.* **338**, 316). Krystalle (aus Wasser). F: 202°. Gibt beim Erwärmen mit Natronlauge 1-p-Tolyl-2.5-dimethyl-pyrazolon-(3).

1-β-Naphthyl-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{15}H_{15}ON_2Cl$ = $\begin{matrix} HC & - & C\cdot CH_3 \\ ClC\cdot N(C_{10}H_7)\cdot & & N(CH_3)\cdot OH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC & = & C\cdot CH_3 \\ ClC:N(C_{10}H_7)(OH)\cdot & & N\cdot CH_3 \end{matrix}$. — **Chlorid** $C_{15}H_{14}ClN_2\cdot Cl$. Nadeln. F: 138°; leicht löslich in Wasser und Alkohol (M., *A.* **339**, 185). Liefert beim Erhitzen mit Anilin 1-β-Naphthyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5)-anil (M.).

1-[4-Oxy-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_9ON_2Cl$ = $\begin{matrix} HC & - & C\cdot CH_3 \\ ClC\cdot N(C_6H_4\cdot OH)\cdot & & N \end{matrix}$. *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit auf 1-[4-Amino-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol in saurer Lösung unterhalb 0° und Stehenlassen des Reaktionsgemisches (MICHAELIS, BEHN, *B.* **33**, 2603). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 145,5°. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Solvenzien sowie in Ammoniak, Alkalien und Alkalicarbonaten.

1-[2-Carboxy-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol $C_{11}H_9O_2N_2Cl$ = $\begin{matrix} HC & - & C\cdot CH_3 \\ ClC\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot & & N \end{matrix}$. *B.* Bei der Oxydation von 1-o-Tolyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol mit Chromschwefelsäure unter Kühlung (MICHAELIS, EISENSCHMIDT, *B.* **37**, 2230). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 169°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Wasser. — Liefert bei der Destillation die Verbindung $\begin{matrix} HC & = & C & - & O \\ CH_3\cdot C:N\cdot & & N\cdot C_6H_4\cdot & & CO \end{matrix}$ (Syst. No. 4550). — $Ca(C_{11}H_8O_2N_2Cl)_2$. Blättchen (aus Alkohol). — $Ba(C_{11}H_8O_2N_2Cl)_2+3H_2O$. Nadeln (aus Alkohol).

Äthylester $C_{13}H_{13}O_2N_2Cl$ = $\begin{matrix} HC & - & C\cdot CH_3 \\ ClC\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot & & N \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-[2-Carboxy-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol mit Alkohol und etwas konz. Schwefelsäure (M., EI., *B.* **37**, 2230). — Öl. Kp: 315°.

1-[4-Carboxy-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol $C_{11}H_9O_2N_2Cl$ = $\begin{matrix} HC & - & C\cdot CH_3 \\ ClC\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot & & N \end{matrix}$. *B.* Bei der Oxydation von 1-p-Tolyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol mit Chromschwefelsäure bei höchstens 30° (MICHAELIS, SUDENDORF, *B.* **33**, 2618). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 208°. Sublimierbar. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol sowie in konz. Säuren und verd. Alkalien. — Bei der Destillation mit Bariumhydroxyd bildet sich 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol. — $Ba(C_{11}H_8O_2N_2Cl)_2+3H_2O$. Nadeln (aus Wasser).

Äthylester $C_{13}H_{13}O_2N_2Cl$ = $\begin{matrix} HC & - & C\cdot CH_3 \\ ClC\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2\cdot C_2H_5)\cdot & & N \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-[4-Carboxy-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol mit absol. Alkohol in konz. Schwefelsäure am Rückflußkühler (M., S., *B.* **33**, 2620). — Flüssigkeit. Kp: 271°. — Wird durch Natronlauge leicht verseift.

Chlorid $C_{11}H_8ON_2Cl_2$ = $\begin{matrix} HC & - & C\cdot CH_3 \\ ClC\cdot N(C_6H_4\cdot COCl)\cdot & & N \end{matrix}$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von 1-[4-Carboxy-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol mit Phosphorpentachlorid (M., S., *B.* **33**, 2620). — Nadeln (aus Benzol). F: 82°. — Wird durch Wasser leicht verseift.

Anilid $C_{17}H_{14}ON_3Cl$ = $\begin{matrix} HC & - & C\cdot CH_3 \\ ClC\cdot N(C_6H_4\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot & & N \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen des vorangehenden Chlorids mit Anilin (M., S., *B.* **33**, 2620). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 163°. Löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

1-[4-Carboxy-phenyl]-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{12}H_{13}O_3N_2Cl$ = $\begin{array}{l}HC\text{———————}C\cdot CH_3\\ ClC\cdot N(C_6H_4\cdot CO_2H)\cdot N(CH_3)\cdot OH\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HC\text{=========}C\cdot CH_3\\ ClC:N(C_6H_4\cdot CO_2H)(OH)\cdot N\cdot CH_3\end{array}$. — Jodid $C_{12}H_{12}O_2ClN_2\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 1-[4-Carboxy-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol mit überschüssigem Methyljodid und etwas Methanol im Rohr auf 130—140° (M., S., *B.* **33**, 2621). Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 264°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser. Liefert bei der Einw. von alkoh. Kalilauge oder von Silberoxyd in wäßr. Lösung 1-[4-Carboxy-phenyl]-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5).

1-[3-Amino-phenyl]-3-chlor-5-methyl-pyrazol $C_{10}H_{10}N_3Cl$ = $\begin{array}{l}HC\text{==}C\cdot CH_3\\ ClC:N\cdot N\cdot C_6H_4\cdot NH_2\end{array}$. *B.* Bei der Reduktion von 1-[3-Nitro-phenyl]-3-chlor-5-methyl-pyrazol mit Zinn und rauchender Salzsäure (MICHAELIS, STIEGLER, *A.* **358**, 152). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 94°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in heißem Wasser. Leicht löslich in verd. Säuren. — $C_{10}H_{10}N_3Cl + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 103°. Gibt beim Erhitzen auf höhere Temperatur Chlorwasserstoff ab. Löslich in Alkohol. Wird durch Wasser hydrolysiert.

1-[4-Brom-2(oder 3)-amino-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol(?) $C_{10}H_9N_3ClBr$ = $\begin{array}{l}HC\text{——————}C\cdot CH_3\\ ClC\cdot N(C_6H_3Br\cdot NH_2)\cdot N\end{array}$(?). *B.* Bei der Reduktion von 1-[4-Brom-2(oder 3)-nitro-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol(?) mit Zinn in salzsaurer Lösung (MICHAELIS, SCHWABE, *B.* **33**, 2613). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 99—100°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln und in verd. Säuren.

1-[4-Amino-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_{10}N_3Cl$ = $\begin{array}{l}HC\text{——————}C\cdot CH_3\\ ClC\cdot N(C_6H_4\cdot NH_2)\cdot N\end{array}$. *B.* Bei der Reduktion von 1-[4-Nitro-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol mit Ammoniumsulfid oder besser mit Zinn und Salzsäure (MICHAELIS, BEHN, *B.* **33**, 2601). — Tafeln mit 1 H_2O (aus Alkohol). F: 76—78°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und verd. Säuren.

1-[4-Acetamino-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol $C_{12}H_{12}ON_3Cl$ = $\begin{array}{l}HC\text{————————}C\cdot CH_3\\ ClC\cdot N(C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot N\end{array}$. *B.* Beim Kochen von 1-[4-Amino-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol mit Essigsäureanhydrid (M., B., *B.* **33**, 2602). — Krystalle mit 2 H_2O (aus Äther). Verliert das Krystallwasser beim Erhitzen auf 80—85°.

1-[4-Acetamino-phenyl]-5-chlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{13}H_{16}O_2N_3Cl$ = $\begin{array}{l}HC\text{————————}C\cdot CH_3\\ ClC\cdot N(C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot OH\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HC\text{==========}C\cdot CH_3\\ ClC:N(C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3)(OH)\cdot N\cdot CH_3\end{array}$. — Jodid $C_{13}H_{15}OClN_3\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 1-[4-Acetamino-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol mit überschüssigem Methyljodid auf 110° (M., B., *B.* **33**, 2602). Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 171°.

1-Phenyl-4.5-dichlor-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_8N_2Cl_2$ = $\begin{array}{l}ClC\text{————}C\cdot CH_3\\ ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol beim Erhitzen mit der äquimolekularen Menge Phosphorpentachlorid auf 120° oder beim Einleiten von Chlor, in diesem Fall neben 1-[4-Chlor-phenyl]-4.5-dichlor-3-methyl-pyrazol (MICHAELIS, PASTERNACK, *B.* **32**, 2410). Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-4-benzoyl-pyrazol (M., BENDER, *B.* **36**, 524). Beim Erhitzen der Verbindung $\begin{array}{l}CH_3\cdot C\text{————}C\cdot C(CH_3)_2\cdot C\text{————}C\cdot CH_3\\ N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\text{——}O\text{——}C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$ (Syst. No. 4696) mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (M., ZILG, *B.* **39**, 370, 371, 379). — Nadeln (aus Alkohol). F: 56° (M., B.). Löslich in konz. Salzsäure (M., P.). — Gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid auf 100—120° 1-Phenyl-5-chlor-4-jod-2.3-dimethyl-pyrazoliumjodid (M., P.).

1-[4-Chlor-phenyl]-4.5-dichlor-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_7N_2Cl_3$ = $\begin{array}{l}ClC\text{————}C\cdot CH_3\\ ClC\cdot N(C_6H_4Cl)\cdot N\end{array}$. *B.* Bei längerem Einleiten von Chlor in 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-

pyrazol (MICHAELIS, PASTERNACK, *B.* **32**, 2411). — Nadeln (aus Alkohol). F: 130°. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol. Löslich in konz. Salzsäure.

1-[4-Brom-phenyl]-4.5-dichlor-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_7N_2Cl_2Br$ = ClC—C·CH₃ / ClC·N(C₆H₄Br)·N. *B.* Beim Erhitzen von 1-[4-Brom-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol mit Phosphorpentachlorid (MICHAELIS, SCHWABE, *B.* **33**, 2612). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134,5°.

1-Phenyl-3.4-dichlor-5-methyl-pyrazol $C_{10}H_8N_2Cl_2$ = ClC=C·CH₃ / ClC:N·N·C₆H₅. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-methyl-pyrazolon-(3) mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 200° bis 205° (MICHAELIS, *A.* **338**, 286). — Öl von eigentümlichem Geruch.

1-[4-Brom-phenyl]-4.5-dichlor-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{11}H_{11}ON_2Cl_2Br$ = ClC—C·CH₃ / ClC·N(C₆H₄Br)·N(CH₃)·OH bezw. ClC=C:CH₃ / ClC:N(C₆H₄Br)(OH)·N·CH₃. — Jodid $C_{11}H_{10}Cl_2BrN_2\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 1-[4-Brom-phenyl]-4.5-dichlor-3-methyl-pyrazol mit Methyljodid im Rohr auf 140° (MICHAELIS, SCHWABE, *B.* **33**, 2612). Krystalle (aus Wasser). F: 236° (Zers.). Schwer löslich in heißem Wasser.

1-p-Tolyl-4.5-dichlor-3-methyl-pyrazol $C_{11}H_{10}N_2Cl_2$ = ClC—C·CH₃ / ClC·N(C₆H₄·CH₃)·N. *B.* Aus 1-p-Tolyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol bei der Einw. von Chlor oder beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid (MICHAELIS, SUDENDORF, *B.* **33**, 2617). — Nadeln. F: 57°.

4-Brom-3(bezw. 5)-methyl-pyrazol $C_4H_5N_2Br$ = BrC—C·CH₃ / HC·NH·N bezw. BrC=C·CH₃ / HC:N·NH. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, KOHLHAAS, *A.* **437** [1924], 48 Anm. 4. — *B.* Aus 3(bezw. 5)-Methyl-pyrazol und Brom in wäßr. Lösung (KNORR, *A.* **279**, 278). — F: 76—77° (v. AU., KO.; v. AU., BÄHR, *J. pr.* [2] **116** [1927], 93; vgl. KN.). — $C_4H_5N_2Br$ + HBr. Nadeln (aus Wasser). F: 135° (KN.).

1-Phenyl-4-brom-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_9N_2Br$ = BrC—C·CH₃ / HC·N(C₆H₅)·N. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Brom auf 1 Mol 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol in Eisessig (MICHAELIS, BEHN, *B.* **33**, 2606). — Kp: 311—313°. D⁸: 1,4575. Löslich in konz. Salzsäure. — Gibt bei der Einw. von Brom 1-Phenyl-4.5-dibrom-3-methyl-pyrazol.

1-[4-Brom-phenyl]-4-brom-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_8N_2Br_2$ = BrC—C·CH₃ / HC·N(C₆H₄Br)·N. *B.* Bei der Einw. von Brom auf 1-[4-Brom-phenyl]-3-methyl-pyrazol (MICHAELIS, SCHWABE, *B.* **33**, 2614). — F: 98°. — Gibt bei der Einw. von Brom 1-[4-Brom-phenyl]-4.5-dibrom-3-methyl-pyrazol.

1-Phenyl-5-brom-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_9N_2Br$ = HC—C·CH₃ / BrC·N(C₆H₅)·N. *B.* Bei längerem Erhitzen von 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol mit überschüssigem Äthylbromid im Rohr auf 150° (MICHAELIS, BEHN, *B.* **33**, 2603, 2604). Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) bei längerem Erhitzen mit Phosphoroxybromid im Rohr auf 125° oder in geringerer Menge beim Erhitzen mit Phosphortribromid auf 140—150° (M., B.; vgl. STOERMER, *B.* **36**, 3988). — Öl. Kp_{15}: 153°; Kp: 287° (korr.) (M., B.). Mit Wasserdampf flüchtig (M., B.). D⁸: 1,4408 (M., B.). Löslich in konz. Salzsäure (M., B.). — Liefert beim Erwärmen mit Zinkstaub in konz. Salzsäure 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol (M., B.). Reagiert mit Brom unter Bildung von 1-Phenyl-4.5-dibrom-3-methyl-pyrazol (M., B.).

1-[4-Brom-phenyl]-5-brom-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_8N_2Br_2$ = HC—C·CH₃ / BrC·N(C₆H₄Br)·N. *B.* Beim Erhitzen von 1-[4-Brom-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol mit überschüssigem Äthylbromid im Rohr auf 180—200° (MICHAELIS, SCHWABE, *B.* **33**, 2611). — Nadeln (aus Alkohol). F: 87—88°. — Liefert beim Erwärmen mit Zinkstaub in

konz. Salzsäure auf dem Wasserbad 1-[4-Brom-phenyl]-3-methyl-pyrazol. Bei der Einw. von Brom entsteht 1-[4-Brom-phenyl]-4.5-dibrom-3-methyl-pyrazol.

1-[4-Nitro-phenyl]-5-brom-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_8O_2N_3Br$ =
$HC \text{———} C\cdot CH_3$
$BrC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N$
. *B.* Neben 1-[4-Nitro-phenyl]-5-brom-4-nitro-3-methyl-pyrazol bei der Einw. von rauchender Salpetersäure auf 1-Phenyl-5-brom-3-methyl-pyrazol (MICHAELIS, BEHN, *B.* **33**, 2605). — Nadeln. F: 104,5°. Löslich in konz. Salzsäure.

1-Phenyl-5-brom-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{11}H_{13}ON_2Br$ =
$HC \text{———} C\cdot CH_3$
$BrC\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot OH$
bezw.
$HC \text{===} C\cdot CH_3$
$BrC{:}N(C_6H_5)(OH)\cdot N\cdot CH_3$
. *B.* Das Bromid entsteht beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-brom-3-methyl-pyrazol mit überschüssigem Methylbromid auf 100° bis 110° oder bei der Einw. von Phosphoroxybromid auf 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) (Antipyrin) (M., B., *B.* **33**, 2604). Das Jodid erhält man beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-brom-3-methyl-pyrazol mit überschüssigem Methyljodid auf 100° (M., B.). Das Chlorid entsteht aus dem Jodid durch Silberchlorid (M., B.). — Die Salze liefern bei der Einw. von alkoh. Kalilauge Antipyrin. — Chlorid $C_{11}H_{12}BrN_2\cdot Cl$. Hygroskopische Nadeln. F: ca. 214°. — Bromid $C_{11}H_{12}BrN_2\cdot Br$. Nadeln. F: 218° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{11}H_{12}BrN_2\cdot Br + 2Br$. Orangegelbe Krystalle. F: 146°. — Jodid $C_{11}H_{12}BrN_2\cdot I$. Nadeln. F: 233°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{11}H_{12}BrN_2\cdot I + 4I$. Schwarze Schuppen (aus Alkohol). F: 57°.

1-[4-Brom-phenyl]-5-brom-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{11}H_{12}ON_2Br_2$ =
$HC \text{———} C\cdot CH_3$
$BrC\cdot N(C_6H_4Br)\cdot N(CH_3)\cdot OH$
bezw.
$HC \text{===} C\cdot CH_3$
$BrC{:}N(C_6H_4Br)(OH)\cdot N\cdot CH_3$
. — Jodid $C_{11}H_{11}Br_2N_2\cdot I$. Nadeln. F: 259° (MICHAELIS, SCHWABE, *B.* **33**, 2611).

2-Allyl-1-phenyl-5-brom-3-methyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{13}H_{15}ON_2Br$ =
$HC \text{———} C\cdot CH_3$
$BrC\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_2\cdot CH{:}CH_2)\cdot OH$
bezw.
$HC \text{===} C\cdot CH_3$
$BrC{:}N(C_6H_5)(OH)\cdot N\cdot CH_2\cdot CH{:}CH_2$
. *B.* Das Bromid entsteht beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol mit überschüssigem Allylbromid im Rohr auf 90° (MICHAELIS, *A.* **331**, 211). Das Chlorid erhält man aus dem Bromid beim Kochen der wäßr. Lösung mit Silberchlorid (M.). — Chlorid $C_{13}H_{14}BrN_2\cdot Cl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 182°. Sehr hygroskopisch. — Bromid $C_{13}H_{14}BrN_2\cdot Br$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 196°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

1-Phenyl-5-chlor-4-brom-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_8N_2ClBr$ =
$BrC \text{———} C\cdot CH_3$
$ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$
.

B. Durch Einw. von Brom auf 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol in Petroläther und Behandeln des entstandenen Brom-Additionsprodukts (s. u.) mit heißer Natronlauge (MICHAELIS, PASTERNACK, *B.* **32**, 2409, 2410). — Nadeln (aus Alkohol). F: 56° (M., P.). Löslich in konz. Salzsäure (M., P.). — Liefert beim Nitrieren mit 1 Mol HNO_3 in konz. Schwefelsäure in der Wärme 1-[4-Nitro-phenyl]-5-chlor-4-brom-3-methyl-pyrazol (M., BEHN, *B.* **33**, 2597). — $C_{10}H_8N_2ClBr + 2Br$. Gelbes Pulver. F: 99°; in heißem Alkohol nicht unzersetzt löslich (M., P.).

1-[4-Brom-phenyl]-5-chlor-4-brom-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_7N_2ClBr_2$ =
$BrC \text{———} C\cdot CH_3$
$ClC\cdot N(C_6H_4Br)\cdot N$
. *B.* Durch Einw. von Brom auf 1-[4-Brom-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol in Petroläther und Schütteln des entstandenen Reaktionsprodukts mit Natronlauge (MICHAELIS, SCHWABE, *B.* **33**, 2612). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143°.

1-[2-Nitro-phenyl]-5-chlor-4-brom-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_7O_2N_3ClBr$ =
$BrC \text{———} C\cdot CH_3$
$ClC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N$
. *B.* Bei der Einw. von Brom auf 1-[2-Nitro-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol in Äther (MICHAELIS, BEHN, *B.* **33**, 2600). — Nadeln. F: 123°.

1-[3-Nitro-phenyl]-5-chlor-4-brom-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_7O_2N_3ClBr$ =
$BrC \text{———} C\cdot CH_3$
$ClC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N$
. *B.* Bei der Einw. von Brom auf 1-[3-Nitro-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol in Äther (M., B., *B.* **33**, 2599). — Nadeln. F: 170°.

1-[4-Nitro-phenyl]-5-chlor-4-brom-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_7O_2N_3ClBr$ =
$BrC \text{———} C\cdot CH_3$
$ClC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N$
. *B.* Durch Einw. von überschüssigem Brom auf 1-[4-Nitro-

phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol in Äther und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit warmer Natronlauge (M., B., *B.* **33**, 2597, 2600). Beim Behandeln von 1-Phenyl-5-chlor-4-brom-3-methyl-pyrazol mit 1 Mol HNO_3 in konz. Schwefelsäure in der Wärme (M., B.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 152,5°. Löslich in Alkohol und Äther. Schwer löslich in warmer konzentrierter Salzsäure.

1-Phenyl-3-chlor-4-brom-5-methyl-pyrazol $C_{10}H_8N_2ClBr$ = BrC═C·CH₃ / ClC:N·N·C₆H₅. *B.* Aus 1-Phenyl-3-chlor-5-methyl-pyrazol und Brom in Eisessig (MICHAELIS, *A.* **338**, 288). — Gelbgrünes Öl. Kp_{15}: 194°.

1-Phenyl-5-chlor-4-brom-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{11}H_{12}ON_2ClBr$ = BrC——C·CH₃ / ClC·N(C₆H₅)·N(CH₃)·OH bezw. BrC═C·CH₃ / ClC:N(C₆H₅)(OH)·N·CH₃. — Jodid $C_{11}H_{11}ClBrN_2 \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-chlor-4-brom-3-methyl-pyrazol mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf 90—100° (M., *A.* **320**, 24). Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 230°. Mäßig löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Liefert bei der Einw. von Kaliumhydrosulfid in Alkohol 1-Phenyl-4-brom-2.3-dimethyl-pyrazolthion-(5).

1-p-Tolyl-5-chlor-4-brom-3-methyl-pyrazol $C_{11}H_{10}N_2ClBr$ = BrC——C·CH₃ / ClC·N(C₆H₄·CH₃)·N. *B.* Durch Einw. von Brom auf 1-p-Tolyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol in Petroläther und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Natronlauge (MICHAELIS, SUDENDORF, *B.* **33**, 2617). — Nadeln (aus Alkohol) von esterartigem Geruch. F: 66°.

1-[2(oder 3)-Nitro-4-methyl-phenyl]-5-chlor-4-brom-3-methyl-pyrazol $C_{11}H_9O_2N_3ClBr$ = BrC——C·CH₃ / ClC·N[C₆H₃(NO₂)·CH₃]·N. *B.* Beim Bromieren von 1-[2(oder 3)-Nitro-4-methyl-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol oder beim Nitrieren von 1-p-Tolyl-5-chlor-4-brom-3-methyl-pyrazol (M., S., *B.* **33**, 2617). — F: 136°.

1-[4-Carboxy-phenyl]-5-chlor-4-brom-3-methyl-pyrazol $C_{11}H_8O_2N_2ClBr$ = BrC——C·CH₃ / ClC·N(C₆H₄·CO₂H)·N. *B.* Bei der Einw. von Brom auf 1-[4-Carboxy-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol in Eisessig (M., S., *B.* **33**, 2621). Beim Behandeln von 1-p-Tolyl-5-chlor-4-brom-3-methyl-pyrazol mit Chromtrioxyd in essigsaurer Lösung (M., S.). — Nadeln. F: 246° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und heißem Eisessig.

3.4-Dibrom-1.5-dimethyl-pyrazol $C_5H_6N_2Br_2$ = BrC═C·CH₃ / BrC:N·N·CH₃. *B.* Aus 1.5-Dimethyl-pyrazol und Brom (JOWETT, POTTER, *Soc.* **83**, 469). — Nadeln. F: 74°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, unlöslich in Wasser.

1-Phenyl-4.5-dibrom-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_8N_2Br_2$ = BrC——C·CH₃ / BrC·N(C₆H₅)·N. *B.* Bei der Einw. von Brom auf 1-Phenyl-4-brom-3-methyl-pyrazol oder auf 1-Phenyl-5-brom-3-methyl-pyrazol (MICHAELIS, BEHN, *B.* **33**, 2604, 2607). — Blättchen oder Nadeln. F: 92°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und in konz. Salzsäure.

1-[4-Brom-phenyl]-4.5-dibrom-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_7N_2Br_3$ = BrC——C·CH₃ / BrC·N(C₆H₄Br)·N. *B.* Bei der Einw. von Brom auf 1-[4-Brom-phenyl]-4-brom-3-methyl-pyrazol oder auf 1-[4-Brom-phenyl]-5-brom-3-methyl-pyrazol (MICHAELIS, SCHWABE, *B.* **33**, 2612, 2614). — F: 150—151°.

1-Phenyl-5-jod-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_9N_2I$ = HC——C·CH₃ / IC·N(C₆H₅)·N. *B.* Bei der Destillation von 2-Äthyl-1-phenyl-5-jod-3-methyl-pyrazoliumchlorid unter vermindertem Druck (MICHAELIS, VOSS, GREISS, *B.* **34**, 1306; vgl. M., PASTERNACK, *B.* **32**, 2409). — Öl. Erstarrt nicht im Eis-Kochsalz-Gemisch (M., V., G.).

1-[4-Nitro-phenyl]-5-jod-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{11}H_{12}O_3N_3I$ = $\begin{matrix} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ IC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N(CH_3)\cdot OH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC\text{===}C\cdot CH_3 \\ IC{:}N(C_6H_4\cdot NO_2)(OH)\cdot N\cdot CH_3 \end{matrix}$. — Jodid $C_{11}H_{11}O_2IN_3\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 1-[4-Nitro-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol mit überschüssigem Methyljodid auf 125° (Michaelis, Behn, *B.* **33**, 2600). Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 229° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Wasser, leichter in Chloroform.

2-Äthyl-1-phenyl-5-jod-3-methyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{12}H_{15}ON_2I$ = $\begin{matrix} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ IC\cdot N(C_6H_5)\cdot N(C_2H_5)\cdot OH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC\text{===}C\cdot CH_3 \\ IC{:}N(C_6H_5)(OH)\cdot N\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol mit überschüssigem Äthyljodid im Rohr auf 150° (Michaelis, Pasternack, *B.* **32**, 2408). Das Chlorid erhält man beim Digerieren des Jodids mit Silberchlorid und Wasser (M., P.). — Das Chlorid liefert bei der Destillation unter vermindertem Druck 1-Phenyl-5-jod-3-methyl-pyrazol (M., Voss, Greiss, *B.* **34**, 1306; vgl. M., P.). Das Jodid gibt beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak im Rohr auf 170° bis 180° 2-Äthyl-1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-imid (M., *A.* **339**, 154). Bei der Einw. von Kaliumhydrosulfid auf das Chlorid in alkoh. Lösung entsteht 2-Äthyl-1-phenyl-3-methyl-pyrazolthion-(5) (M., *A.* **331**, 208). — Chlorid $C_{12}H_{14}IN_2\cdot Cl$. F: 222° (Zers.) (M., P.). — Jodid $C_{12}H_{14}IN_2\cdot I$. Nadeln (aus Wasser). F: 240° (Zers.) (M., P.). Schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol (M., P.).

2-Allyl-1-phenyl-5-jod-3-methyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{13}H_{15}ON_2I$ = $\begin{matrix} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ IC\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_2\cdot CH{:}CH_2)\cdot OH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC\text{===}C\cdot CH_3 \\ IC{:}N(C_6H_5)(OH)\cdot N\cdot CH_2\cdot CH{:}CH_2 \end{matrix}$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol mit überschüssigem Allyljodid im Rohr auf 100° (Michaelis, *A.* **331**, 212). Das Chlorid erhält man aus dem Jodid durch Kochen der wäßr. Lösung mit Silberchlorid (M.). — Das Chlorid liefert mit alkoh. Kaliumhydrosulfid-Lösung 2-Allyl-1-phenyl-3-methyl-pyrazolthion-(5). — Chlorid $C_{13}H_{14}IN_2\cdot Cl$. Krystalle. F: 193—194°. Leicht löslich. — Jodid $C_{13}H_{14}IN_2\cdot I$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 203° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol in der Kälte, leichter in der Wärme.

2-Äthyl-1-p-tolyl-5-jod-3-methyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{13}H_{17}ON_2I$ = $\begin{matrix} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ IC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N(C_2H_5)\cdot OH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC\text{===}C\cdot CH_3 \\ IC{:}N(C_6H_4\cdot CH_3)(OH)\cdot N\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. — Jodid $C_{13}H_{16}IN_2\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 1-p-Tolyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol mit überschüssigem Äthyljodid im Rohr auf 150° (Michaelis, Sudendorf, *B.* **33**, 2616). Nadeln (aus Wasser). F: 231°.

1-Phenyl-5-chlor-4-jod-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{11}H_{12}ON_2ClI$ = $\begin{matrix} IC\text{———}C\cdot CH_3 \\ ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot OH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} IC\text{===}C\cdot CH_3 \\ ClC{:}N(C_6H_5)(OH)\cdot N\cdot CH_3 \end{matrix}$. — Jodid $C_{11}H_{11}ClIN_2\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-4.5-dichlor-3-methyl-pyrazol mit überschüssigem Methyljodid auf 100—120° (Michaelis, Pasternack, *B.* **32**, 2411). Nadeln (aus Wasser). F: 229° (Zers.).

4-Nitro-3(bezw. 5)-methyl-pyrazol $C_4H_5O_2N_3$ = $\begin{matrix} O_2N\cdot C\text{———}C\cdot CH_3 \\ HC\cdot NH\cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} O_2N\cdot C\text{===}C\cdot CH_3 \\ HC{:}N\cdot NH \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 3(bezw. 5)-Methyl-pyrazol mit Salpeterschwefelsäure im Wasserbad (Knorr, *A.* **279**, 228). Bei der Destillation der durch Nitrieren von 5(bezw. 3)-Methyl-pyrazol-carbonsäure-(3 bezw. 5) erhältlichen 4-Nitro-5(bezw. 3)-methyl-pyrazol-carbonsäure-(3 bezw. 5) (F: 194°) (K.). — Prismen (aus Wasser). F: 134°. Kp_{748}: 325° (korr.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat die (nicht näher beschriebene) 4-Nitro-pyrazol-carbonsäure-(3 bezw. 5), die bei 205° in CO_2 und 4-Nitro-pyrazol (S. 44) zerfällt und durch Zinn und Salzsäure zu (nicht näher beschriebener) 4-Amino-pyrazol-carbonsäure-(3 bezw. 5) (F: 212°) reduziert wird. — Natriumsalz. Tafeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser. — Kaliumsalz. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

1-[4-Nitro-phenyl]-5-chlor-4-nitro-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_7O_4N_4Cl = \begin{array}{l} O_2N\cdot C \text{------} C\cdot CH_3 \\ ClC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N \end{array}$ [1]. *B.* Neben 1-[4-Nitro-phenyl]-5-chlor-3-methyl-pyrazol bei der Einw. von rauchender Salpetersäure auf 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol (Michaelis, Behn, *B.* **33**, 2596, 2601). — Gelbliche Nadeln (aus Toluol). F: 181°. Unlöslich in konz. Salzsäure.

1-[4-Brom-2 (oder 3)-nitro-phenyl]-5-chlor-4-nitro-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_6O_4N_4ClBr = \begin{array}{l} O_2N\cdot C \text{------} C\cdot CH_3 \\ ClC\cdot N(C_6H_3Br\cdot NO_2)\cdot N \end{array}$ s. S. 55.

1-[2 (oder 3)-Nitro-4-methyl-phenyl]-5-chlor-4-nitro-3-methyl-pyrazol $C_{11}H_9O_4N_4Cl = \begin{array}{l} O_2N\cdot C \text{------} C\cdot CH_3 \\ ClC\cdot N[C_6H_3(NO_2)\cdot CH_3]\cdot N \end{array}$ s. S. 58.

1-[4-Nitro-phenyl]-5-brom-4-nitro-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_7O_4N_4Br = \begin{array}{l} O_2N\cdot C \text{------} C\cdot CH_3 \\ BrC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N \end{array}$ [1]. *B.* Neben 1-[4-Nitro-phenyl]-5-brom-3-methyl-pyrazol bei der Einw. von rauchender Salpetersäure auf 1-Phenyl-5-brom-3-methyl-pyrazol (M., B., *B.* **33**, 2605). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 185,5°. Unlöslich in konz. Salzsäure.

3. ***4-Methyl-pyrazol*** $C_4H_6N_2 = \begin{array}{l} CH_3\cdot C \text{------} CH \\ HC\cdot NH\cdot N \end{array}$. *B.* Beim Destillieren von 4-Methyl-pyrazol-carbonsäure-(3) mit Natronkalk (v. Pechmann, Burkard, *B.* **33**, 3593). — Flüssigkeit. Kp_{730}: 204—205°. — Silbernitrat-Doppelsalz. Nadeln (aus Wasser). F: 142°. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 142°.

1-Phenyl-4-methyl-pyrazol $C_{10}H_{10}N_2 = \begin{array}{l} CH_3\cdot C \text{------} CH \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$. *B.* Bei längerem Erhitzen von 2-Methyl-1-phenyl-pyrazoliumjodid (S. 41) auf 240—300° (Balbiano, Marchetti, *R. A. L.* [5] **2** I, 115; *G.* **23** I, 487). — Gelbliche Flüssigkeit von aromatischem Geruch. Erstarrt noch nicht bei —15°. Kp: 264—266° (korr.). Unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit alkal. Permanganat-Lösung 1-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3643). — $2C_{10}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Rotgelbe Nadeln. F: 159—160° (Zers.). Löslich in Wasser. Das wasserfreie Salz gibt beim Erhitzen auf 130—160° unter Abspaltung von 4 Mol Chlorwasserstoff eine Verbindung $C_{20}H_{18}N_4Cl_2Pt = 2\,C_{10}H_9N_2 + PtCl_2$ [hellgelbes Pulver; ist bei 250° noch nicht geschmolzen; unlöslich in Wasser].

1-Phenyl-2.4-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{11}H_{14}ON_2 = \begin{array}{l} CH_3\cdot C \text{------} CH \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot OH \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} CH_3\cdot C \text{======} CH \\ HC{:}N(C_6H_5)(OH)\cdot N\cdot CH_3 \end{array}$. — Jodid $C_{11}H_{13}N_2\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen 1-Phenyl-4-methyl-pyrazol mit Methyljodid im Rohr auf 100° (B., M., *G.* **23** I, 489). Nadeln (aus Wasser). F: 160°. Löslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser.

1-Phenyl-3.5-dichlor-4-methyl-pyrazol $C_{10}H_8N_2Cl_2 = \begin{array}{l} CH_3\cdot C \text{------} CCl \\ ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol 1-Phenyl-3-chlor-4.4-dimethyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3563) mit 1,5 Mol Phosphorpentachlorid im Rohr auf 150° (Michaelis, Röhmer, *B.* **31**, 3006, 3014). — Zähe Flüssigkeit. Kp_{16}: ca. 155°. Mit Wasserdampf flüchtig.

4. ***2-Methyl-imidazol, 2-Methyl-glyoxalin*** (Glyoxaläthylin) $C_4H_6N_2 = \begin{array}{l} HC\text{—}N \\ HC\cdot NH \end{array}\!\!>C\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Aldehydammoniak auf Glyoxal in wäßr. Lösung unter Kühlung (Radziszewski, *B.* **15**, 2706; **16**, 487). Beim Glühen der Zinkchlorid-Doppelsalze von 1-Äthyl-5-chlor-2-methyl-imidazol, 1-Äthyl-2-methyl-imidazol oder 1-Methyl-imidazol mit Calciumoxyd (Wallach, *A.* **214**, 294, 305, 310). Entsteht neben Blausäure beim Durchleiten von 1-Methyl-imidazol durch ein rotglühendes Rohr (W., *B.* **16**, 542). Beim Erhitzen von

[1]) Zur Formulierung vgl. Michaelis, *A.* **378** [1911], 297, 334.

2-Methyl-imidazol-dicarbonsäure-(4.5) auf ca. 300° (MAQUENNE, *A. ch.* [6] **24**, 534; *C. r.* **111**, 115; DEDICHEN, *B.* **39**, 1838). — Nadeln (aus Wasser, Alkohol oder Benzol). F: 136—137° (W., *A.* **214**, 310), 137° (R., *B.* **15**, 2707), 138—139° (M.), 139° (D.). Kp: 267—268° (W., *A.* **214**, 310; R., *B.* **15**, 2707), 268° (M.; D.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und siedendem Benzol (R., *B.* **15**, 2707). Elektrische Leitfähigkeit des Nitrats in Wasser bei 25°: D. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,3 \times 10^{-4}$ (berechnet aus der Leitfähigkeit des Nitrats) (D.). — Liefert bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd Oxamid (R., *B.* **17**, 1290). Die wäßr. Lösung gibt mit Brom in Wasser 4.5-Dibrom-2-methyl-imidazol-hydrobromid (R., *B.* **15**, 2707; vgl. LIGHT, PYMAN, *Soc.* **121** [1922], 2626). Liefert beim Behandeln mit p-Diazobenzolsulfonsäure in alkal. Lösung [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4(bezw. 5)⟩-[2-methyl-imidazol] (Syst. No. 3565) (BURIAN, *B.* **37**, 699; vgl. FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115** [1919], 217). Gibt mit Gerbsäure, Pikrinsäure, Molybdänsäure und Schwermetallsalzen Niederschläge (R., *B.* **16**, 488). — $C_4H_6N_2 + HNO_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 154° (DEDICHEN, *B.* **39**, 1838). — $2C_4H_6N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle. Ziemlich leicht löslich (W., *A.* **214**, 296). — Salicylat $C_4H_6N_2 + C_7H_6O_3$. *B.* Aus 2-Methyl-imidazol und Salicylsäure in äther. Lösung (BRISSEMORET, *Bl.* [3] **35**, 321). Krystalle. — Gallussaures Salz $C_4H_6N_2 + C_7H_6O_5$. *B.* Aus 2-Methyl-imidazol und Gallussäure in äther. Lösung (BRISSEMORET, *Bl.* [3] **35**, 321).

1.2-Dimethyl-imidazol $C_5H_8N_2$ = $\frac{HC\text{——}N}{HC\cdot N(CH_3)} \!\!>\! C\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrojodid entsteht neben 1.2.3-Trimethyl-imidazoliumjodid (s. u.) aus 2-Methyl-imidazol und Methyljodid in Äther (RADZISZEWSKI, *B.* **16**, 488). Bei Einw. von methylschwefelsaurem Natrium auf das nicht näher beschriebene Natriumsalz des 2-Methyl-imidazols (JOWETT, POTTER, *Soc.* **83**, 469). — Narkotisch riechende Flüssigkeit. Kp: 205—206° (R.; J., P.). D^{11}: 1,005? (R.). Löslich in Wasser, Alkohol und Äther (R.). — $C_5H_8N_2 + HCl + AuCl_3$. Orangegelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 215° (J., P.). — Zinkchlorid-Doppelsalz. Prismen (aus Alkohol). F: 137—138° (R.). — Chloroplatinat. Orangefarbene Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 230° (Zers.) (J., P.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 179° (J., P.).

1.2.3-Trimethyl-imidazoliumhydroxyd $C_6H_{12}ON_2$ = $\frac{HC\cdot N(CH_3)(OH)}{HC\text{——}N(CH_3)} \!\!>\! C\cdot CH_3$. — Jodid $C_6H_{11}N_2\cdot I$. *B.* s. bei 1.2-Dimethyl-imidazol. Entsteht auch aus 1.2-Dimethyl-imidazol und Methyljodid (JOWETT, POTTER, *Soc.* **83**, 470). Nadeln (aus Methanol und Äther). Schmilzt nicht unterhalb 300° (J., P.). Zersetzt sich langsam an der Luft (J., P.).

1-Äthyl-2-methyl-imidazol (Oxaläthylin) $C_6H_{10}N_2$ = $\frac{HC\text{——}N}{HC\cdot N(C_2H_5)} \!\!>\! C\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Methyl-imidazol mit Äthylbromid auf dem Wasserbad (RADZISZEWSKI, *B.* **16**, 489). Beim Erhitzen von 1-Äthyl-5-chlor-2-methyl-imidazol-hydrojodid mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,9) und amorphem Phosphor im Rohr auf 135—140° (WALLACH, *A.* **214**, 299; W., STRICKER, *B.* **13**, 512). — Narkotisch riechende Flüssigkeit. Kp: 212° (R.), 212° bis 213° (W., *A.* **214**, 301; W., ST.). D^{15}: 0,9820 (W., *A.* **214**, 301; W., ST.). Mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar (W., *A.* **214**, 301). Löslich in Alkohol (R.). — Zerfällt beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr in Blausäure und 2-Methyl-imidazol (W., *B.* **16**, 544). Beim Glühen des Zinkchlorid-Doppelsalzes mit Calciumoxyd erhält man 2-Methyl-imidazol, Blausäure, Äthylen und Ammoniak (W., *A.* **214**, 305). Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Oxalsäure, Ammoniak und Essigsäure (W., *A.* **214**, 306), bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd N-Äthyl-oxamid (R., *B.* **17**, 1290). Beim Behandeln mit Brom in schwefelsaurer Lösung bildet sich 1-Äthyl-4.5-dibrom-2-methyl-imidazol (W., *B.* **16**, 537). Spaltet bei längerem Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 240° Äthylamin ab (W., *A.* **214**, 306). Die wäßr. Lösung fällt Schwermetallsalze (W., ST.; W., *A.* **214**, 303). — Wirkt auf den tierischen Organismus wie Atropin (SCHULZ, *B.* **13**, 2353). — $C_6H_{10}N_2 + HCl$. Zerfließliche Krystalle. Destillierbar (W., ST.; W., *A.* **214**, 301). — $2C_6H_{10}N_2 + AgNO_3$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol (W., ST.). — Chloroaurat. Gelbe Nadeln (W., *A.* **214**, 303). — $2C_6H_{10}N_2 + 2HCl + ZnCl_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 159—160° (W., *A.* **214**, 302). Leicht löslich in Wasser (W., SCHULZE, *B.* **13**, 515; R., *B.* **16**, 489). — $2C_6H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Prismen. Löslich in heißem Wasser (W., ST.; W., *A.* **214**, 302; R.).

1-Äthyl-2.3-dimethyl-imidazoliumhydroxyd $C_7H_{14}ON_2$ = $\frac{HC\cdot N(CH_3)(OH)}{HC\text{——}N(C_2H_5)} \!\!>\! C\cdot CH_3$ bezw. $\frac{HC\text{——}N(CH_3)}{HC\cdot N(C_2H_5)(OH)} \!\!>\! C\cdot CH_3$. — Jodid $C_7H_{13}N_2\cdot I$. *B.* Aus 1-Äthyl-2-methyl-imidazol und Methyljodid in Äther oder Alkohol (WALLACH, SCHULZE, *B.* **13**, 515; W., *A.* **214**, 303).

Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird aus der wäßr. Lösung durch Natronlauge unverändert als schwer erstarrendes Öl gefällt. Gibt mit 1 Mol Jod dunkle, grünschillernde Nadeln.

1-Propyl-2-methyl-imidazol $C_7H_{12}N_2$ = $\begin{matrix} HC & \text{———} & N \\ \| & & \\ HC\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5) & & \end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrobromid entsteht beim Erwärmen von 2-Methyl-imidazol mit Propylbromid auf dem Wasserbad (RADZISZEWSKI, *B.* **16**, 489). — Flüssig. Kp: 224—225°. D: 0,9641. — Chloroplatinat. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

3-Äthyl-1-benzyl-2-methyl-imidazoliumhydroxyd $C_{13}H_{18}ON_2$ = $\begin{matrix} HC\cdot N(C_2H_5)(OH) \\ \| \\ HC\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5) \end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_3$ bezw. $\begin{matrix} HC & \text{———} & N(C_2H_5) \\ \| & & \\ HC\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)(OH) & & \end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_3$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von 1-Äthyl-2-methyl-imidazol mit Benzylchlorid auf 130° (WALLACH, *A.* **214**, 304). — $2C_{13}H_{17}N_2\cdot Cl + PtCl_4$.

5-Chlor-1.2-dimethyl-imidazol[1]) $C_5H_7N_2Cl$ = $\begin{matrix} ClC\cdot N(CH_3) \\ \| \\ HC\text{———}N \end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_3$. *B.* Aus Oxalsäure-methylamid-äthylamid durch Einw. von Phosphorpentachlorid (WALLACH, *A.* **184**, 71). — Süßlich riechende Flüssigkeit. Erstarrt bei starker Abkühlung zu Blättchen. Kp: 212—213°. Mischbar mit Wasser, Alkohol und Äther. Bläut Lackmus. — $C_5H_7N_2Cl + HCl$. Wasserhaltige Prismen. — $2C_5H_7N_2Cl + AgNO_3$. — $2C_5H_7N_2Cl + 2HCl + PtCl_4$. Tafeln (aus verd. Alkohol).

1-Äthyl-5-chlor-2-methyl-imidazol (Chloroxaläthylin) $C_6H_9N_2Cl$ = $\begin{matrix} ClC\cdot N(C_2H_5) \\ \| \\ HC\text{———}N \end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Behandeln von N.N'-Diäthyl-oxamid (Bd. IV, S. 112) mit Phosphorpentachlorid und schwachen Erwärmen des Reaktionsprodukts (WALLACH, *B.* **7**, 326; *A.* **184**, 34; W., PIRATH, *B.* **12**, 1064; SARASIN, WEGMANN, *Helv.* 7 [1924], 720). Entsteht auch in kleiner Menge bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf N.N-Diäthyl-oxamid oder auf N.N-Diäthyl-oxamidsäure-nitril (Bd. IV, S. 113) (W., *B.* **14**, 736; *A.* **214**, 261, 265). — Narkotisch riechendes Öl. Erstarrt bei starker Abkühlung zu Krystallen; Kp: 217—218°; D^{15}: 1,1420; leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform; in kaltem Wasser leichter löslich als in heißem (W., *A.* **184**, 37); leicht löslich in Petroläther (W., *A.* **214**, 281). Die wasserfreie Base löst Schwefel und Kautschuk leicht auf (W., *A.* **184**, 38). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat Oxalsäure und andere Verbindungen; Chromsäure wirkt nicht ein (W., *A.* **214**, 294). Beim Behandeln mit Natrium in Petroläther entsteht Bis-[1-äthyl-2-methyl-imidazyl-(5)] (Syst. No. 4021) (W., *A.* **214**, 297). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 135—140° erhält man 1-Äthyl-2-methyl-imidazol (W., *A.* **214**, 299; W., STRICKER, *B.* **13**, 512). Beim Glühen des Zinkchlorid-Doppelsalzes mit Calciumoxyd entstehen Pyrrol, Ammoniak und 2-Methylimidazol (W., *A.* **214**, 294). Bei der Einw. von Brom in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff entsteht das Dibromid (s. u.), das bei weiterer Zugabe von Brom in 1-Äthyl-5-chlor-4-brom-2-methyl-imidazol-dibromid und dessen Hydrobromid übergeht (W., *A.* **214**, 283). Bleibt beim Erhitzen mit Wasser auf 200° unverändert; bei 280—300° entstehen Ammoniak und Äthylamin; beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 220—230° wird alles Chlor als Chlorwasserstoff abgespalten; daneben ließ sich Essigsäure nachweisen (W., *A.* **214**, 292). Scheint beim Kochen mit festem Ätzkali in eine isomere (?) Base vom Siedepunkt 220—224° überzugehen (W., *A.* **214**, 281). — Physiologische Wirkung bei Tieren: C. BINZ, *Ar. Pth.* **4**, 340. — $C_6H_9N_2Cl + 2Br$. Tiefrote Krystalle (W., *A.* **214**, 284). — $C_6H_9N_2Cl + 2I$. Rubinrote Nadeln. F: 108—110° (W., *A.* **214**, 283 Anm.). — $C_6H_9N_2Cl + HCl + H_2O$. Nadeln. Das wasserfreie Salz sublimiert und ist unzersetzt destillierbar (W., *A.* **184**, 40). — $C_6H_9N_2Cl + HI + H_2O$. Prismen. Schmilzt beim Erwärmen auf dem Wasserbad in seinem Krystallwasser (W., *A.* **214**, 280). — $2C_6H_9N_2Cl + AgNO_3$. Prismen (aus Alkohol). Leicht löslich in heißem Alkohol (W., *A.* **184**, 43). — $2C_6H_9N_2Cl + 2HCl + ZnCl_2$. Krystalle. Sehr leicht löslich (W., *A.* **214**, 280). — $C_6H_9N_2Cl + HgCl_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei ca. 100°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Wasser (W., *A.* **184**, 44). — $C_6H_9N_2Cl + HCl + 4HgCl_2$. Leicht lösliche Nadeln (W., *A.* **184**, 45). — $2C_6H_9N_2Cl + 2HCl + PtCl_4$. Prismen (aus verd. Alkohol). Monoklin

---

[1]) 4-Chlor-1.2-dimethyl-imidazol $C_5H_7N_2Cl$ = $\begin{matrix} ClC & \text{———} & N \\ \| & & \\ HC\cdot N(CH_3) & & \end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_3$ [F: 93—94°; Kp: 258—260°] wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von SARASIN, WEGMANN, *Helv.* **7**, 721 beschrieben.

prismatisch (W., *A.* **184**, 42; *B.* **14**, 738; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 604). — Pikrat. Gelbe Nadeln (W., *A.* **184**, 43). — Saures Oxalat $C_6H_9N_2Cl + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Alkohol) (W., *A.* **184**, 42).

3 - Äthyl - 4 - chlor - 1.2 - dimethyl - imidazoliumhydroxyd $C_7H_{13}ON_2Cl$ = $\begin{matrix} ClC\cdot N(C_2H_5)(OH) \\ \| \\ HC\text{———}N(CH_3) \end{matrix} \!\!>\! C\cdot CH_3$ bezw. $\begin{matrix} ClC\text{———}N(C_2H_5) \\ \| \\ HC\cdot N(CH_3)(OH) \end{matrix} \!\!>\! C\cdot CH_3$. — Jodid $C_7H_{12}ClN_2\cdot I$. *B.* Aus 1-Äthyl-5-chlor-2-methyl-imidazol und Methyljodid unter Kühlung (WALLACH, *A.* **184**, 45; **214**, 262). Nadeln (aus Alkohol). F: 203—205° (W., *A.* **214**, 262). Wird von Kalilauge erst bei anhaltendem Kochen unter Bildung von Äthylamin angegriffen; beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd entsteht eine starke Base (W., *A.* **184**, 46).

1.3 - Diäthyl - 4 - chlor - 2 - methyl - imidazoliumhydroxyd $C_8H_{15}ON_2Cl$ = $\begin{matrix} ClC\cdot N(C_2H_5)(OH) \\ \| \\ HC\text{———}N(C_2H_5) \end{matrix} \!\!>\! C\cdot CH_3$ bezw. $\begin{matrix} ClC\text{———}N(C_2H_5) \\ \| \\ HC\cdot N(C_2H_5)(OH) \end{matrix} \!\!>\! C\cdot CH_3$. *B.* Das Bromid entsteht aus 1-Äthyl-5-chlor-2-methyl-imidazol und Äthylbromid bei 100° (WALLACH, *A.* **184**, 48). — Bromid $C_8H_{14}ClN_2\cdot Br$. Hygroskopische Nadeln. — $C_8H_{14}ClN_2\cdot Br + 2Br$. Krystalle (aus Alkohol). — Jodid $C_8H_{14}ClN_2\cdot I$. Hygroskopische Blättchen.

1 - Phenyl - 4(oder 5) - chlor - 2 - methyl - imidazol $C_{10}H_9N_2Cl$ = $\begin{matrix} ClC\text{———}N \\ \| \\ HC\cdot N(C_6H_5) \end{matrix} \!\!>\! C\cdot CH_3$ oder $\begin{matrix} ClC\cdot N(C_6H_5) \\ \| \\ HC\text{———}N \end{matrix} \!\!>\! C\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Äthyl-N'-phenyl-oxamid (Bd. XII, S. 284) beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid (WALLACH, *A.* **214**, 259). — $2C_{10}H_9N_2Cl + 2HCl + PtCl_4$.

1-Äthyl-5-chlor-4-brom-2-methyl-imidazol $C_6H_8N_2ClBr$ = $\begin{matrix} BrC\text{———}N \\ \| \\ ClC\cdot N(C_2H_5) \end{matrix} \!\!>\! C\cdot CH_3$. *B.* Man behandelt 1-Äthyl-5-chlor-2-methyl-imidazol mit überschüssigem Brom und kocht das entstandene Dibromid bezw. dessen Hydrobromid mit Wasser (WALLACH, OPPENHEIM, *B.* **10**, 1195, 1198; W., *A.* **214**, 283, 290). — Öl. Erstarrt allmählich im Exsiccator (W., O.; W.). Zersetzt sich beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck; schwer löslich in Wasser (W., O.; W.), löslich in Alkohol (W., O.). — Dibromid $C_6H_8N_2ClBr + 2Br$. Rote Krystalle (aus Chloroform). Monoklin prismatisch (W., O.; W.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 610). F: 132° bis 133° (W., O.; W.). Spaltet beim Erwärmen mit Wasser 2 Atome Brom ab (W., O.; W.). Löslich in Chloroform, Alkohol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in kaltem Wasser (W., O.). — $C_6H_8N_2ClBr + HCl$. Wasserhaltige Prismen (W., O.; W.). — $C_6H_8N_2ClBr + HBr + 2Br$. Rote Nadeln. F: 112,5—113,5° (W., O.; W.). Schwer löslich in Chloroform, leichter in Alkohol und Äther (W.). Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser (W., O.; W.). — $2C_6H_8N_2ClBr + AgNO_3$. Prismen (aus verd. Alkohol) (W., O.; W.). Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser (W., O.). — $2C_6H_8N_2ClBr + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus HCl-haltigem Alkohol) (W., O.; W.).

4.5-Dibrom-2-methyl-imidazol $C_4H_4N_2Br_2$ = $\begin{matrix} BrC\text{—}N \\ \| \\ BrC\cdot NH \end{matrix} \!\!>\! C\cdot CH_3$. — Hydrobromid $C_4H_4N_2Br_2 + HBr$. Zur Konstitution vgl. LIGHT, PYMAN, *Soc.* **121** [1922], 2626. *B.* Aus 2-Methyl-glyoxalin und Brom in Wasser (RADZISZEWSKI, *B.* **15**, 2707). Krystalle (aus Alkohol). F: 258° (Bräunung).

1-Äthyl-4.5-dibrom-2-methyl-imidazol $C_6H_8N_2Br_2$ = $\begin{matrix} BrC\text{———}N \\ \| \\ BrC\cdot N(C_2H_5) \end{matrix} \!\!>\! C\cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 1-Äthyl-2-methyl-imidazol in verd. Schwefelsäure mit Brom (WALLACH, *B.* **16**, 537). — Krystalle. F: 38°. Unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Säuren. — $2C_6H_8N_2Br_2 + 2HCl + PtCl_4$. Leicht lösliche Krystalle.

1 - Äthyl - 4(oder 5) - jod - 2 - methyl - imidazol $C_6H_9N_2I$ = $\begin{matrix} IC\text{———}N \\ \| \\ HC\cdot N(C_2H_5) \end{matrix} \!\!>\! C\cdot CH_3$ oder $\begin{matrix} IC\cdot N(C_2H_5) \\ \| \\ HC\text{———}N \end{matrix} \!\!>\! C\cdot CH_3$. *B.* Entsteht neben 1-Äthyl-2-methyl-imidazol bei der Reduktion von 1-Äthyl-5-chlor-2-methyl-imidazol mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,9) und amorphem Phosphor (WALLACH, *A.* **214**, 300). — Krystalle. — Gibt beim Schütteln mit Quecksilber eine quecksilberhaltige Verbindung [Blättchen aus Alkohol; F: 124°; löslich in starker Salzsäure, schwer löslich in heißem Alkohol].

5. ***4(bezw. 5)-Methyl-imidazol, 4(bezw. 5)-Methyl-glyoxalin*** $C_4H_6N_2$ = $CH_3 \cdot C$—N≥CH / HC·NH bezw. $CH_3 \cdot C \cdot NH$≥CH / HC—N. *B.* Das Nitrat entsteht bei der Einw. von 10%iger heißer Salpetersäure auf 2-Mercapto-4(bezw. 5)-methyl-imidazol (Syst. No. 3562) (GABRIEL, PINKUS, *B.* **26**, 2205). Bei mehrwöchiger Einw. von Zinkhydroxyd-Ammoniak auf d-Glykose (WINDAUS, KNOOP, *B.* **38**, 1167), l-Arabinose (W., *B.* **40**, 800; INOUYE, *B.* **40**, 1892), d-Galaktose (I.), d-Mannose, d-Fructose, d-Sorbose[1]), l-Xylose[2]), Maltose, Lactose und l-Rhamnose (W.); das Zinkhydroxyd kann auch durch andere Metallhydroxyde, wie Kaliumhydroxyd, Natriumhydroxyd oder Cadmiumhydroxyd ersetzt werden (KNOOP, WINDAUS, D.R.P. 183588; *C.* **1907** I, 1648; *Frdl.* **8**, 57). — Hygroskopische Krystalle. F: 55° (JOWETT, POTTER, *Soc.* **83**, 464), 55—56° (I.), 56° (W., K.; DEDICHEN, *B.* **39**, 1842). Kp_{764}: 263° (GA., PI.). Leicht löslich in Wasser (GA., PI.; W., K.; D.), Alkohol (W., K.) und den gewöhnlichen Lösungsmitteln (GA., PI.), schwerer in Äther (W., K.). Elektrische Leitfähigkeit des Nitrats in Wasser bei 25°: D. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $4,1 \times 10^{-7}$ (berechnet aus der Leitfähigkeit des Nitrats in wäßr. Lösung) (D.; vgl. VELEY, *Soc.* **93**, 2119). — Liefert bei der Einw. von Brom in Chloroform 5(bezw. 4)-Brom-4 (bezw. 5)-methyl-imidazol und 2.5(bezw. 2.4)-Dibrom-4(bezw. 5)-methyl-imidazol (PYMAN, *Soc.* **97** [1910], 1824). Gibt bei der Jodierung unter Zusatz von Soda 2-Jod-4(bezw. 5)-methyl-imidazol neben einer Molekülverbindung von 2-Jod-4(bezw. 5)-methyl-imidazol und 2.5(bezw. 2.4)-Dijod-4(bezw. 5)-methyl-imidazol (PAULY, GUNDERMANN, *B.* **41**, 4011; PAU., ARAUNER, *J. pr.* [2] **118** [1928], 35, 41). Liefert beim Behandeln mit Dimethylsulfat in 20%iger Natronlauge unter Wasserkühlung 1.4-Dimethyl-imidazol und 1.5-Dimethyl-imidazol (PY., *Soc.* **97**, 1820). Bei längerem Erhitzen mit wäßr. Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 120° entsteht 4(bezw. 5)-Methyl-5(bezw. 4)-oxymethyl-imidazol (Syst. No. 3506) (W., *B.* **42**, 758). Mit Chloral entsteht beim Zusammengeben eine Additionsverbindung (s. u.), bei 24-stündigem Erhitzen auf 80° 5(bezw. 4)-Methyl-4(bezw. 5)-[β.β.β-trichlor-α-oxy-äthyl]-imidazol (Syst. No. 3506) (GERNGROSS, *B.* **42**, 399; **45** [1912], 514). Liefert beim Schütteln mit Benzoylchlorid und 10%iger Natronlauge α.β-Bis-benzamino-α-propylen (Bd. IX, S. 264) (W., K.; I.). Die wäßr. Lösung der Base wird durch Salzsäure und Phosphorwolframsäure gefällt (I.). — $C_4H_6N_2 + HNO_3$. Blättchen oder Nadeln. F: 110° (Zers.) (GA., PI.; D.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (GA., PI.). — $C_4H_6N_2 + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Prismen. F: 200° (I.), 200—201° (GA., PI.). Schwer löslich in kaltem Wasser (GA., PI.). — $2C_4H_6N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Nadeln. F: 206° (W., K.; I.). Schwer löslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_4H_6N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen. F: 159—160° (W., K.), 161—162° (I.). — Verbindung mit Chloral $C_4H_6N_2 + C_2HOCl_3$. *B.* Aus 4(bezw. 5)-Methyl-imidazol und Chloral (GERNGROSS, *B.* **42**, 401). Platten (aus Aceton). F: 123° (unter Schäumen). Sehr leicht löslich in Alkohol, Methanol, Chloroform und Eisessig, schwer in heißem Petroläther und Äther, löslich in Wasser unter Zersetzung. — Oxalat. Krystalle (aus 75%igem Aceton oder Methanol). F: 205—206° (W., K., *B.* **38**, 1169; W., *B.* **39**, 3888). Schwer löslich in Methanol. — Pikrolonat $C_4H_6N_2 + C_{10}H_8O_5N_4$. Gelbe Nadeln. F: 287—288,5° (Zers.) (I.).

1.4-Dimethyl-imidazol $C_5H_8N_2$ = $CH_3 \cdot C$—N≥CH / HC·N(CH_3). *B.* Neben 1.5-Dimethyl-imidazol beim Behandeln von 4(bezw. 5)-Methyl-imidazol mit Dimethylsulfat in 20%iger Natronlauge unter Kühlung; man trennt die Basen durch fraktionierte Destillation (PYMAN, *Soc.* **97** [1910], 1820; vgl. JOWETT, POTTER, *Soc.* **83**, 465). — Pyrindinähnlich riechende Flüssigkeit. Kp: 198—199° (korr.); $D_{15,5}^{15,5}$: 0,997; n_D^{20}: 1,4904; mit Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform in jedem Verhältnis mischbar (PY.). — Bei der Oxydation mit Permanganat erhält man Ammoniak, Methylamin und Essigsäure (J., Po.). — Liefert beim Behandeln mit Brom in Chloroform 5-Brom-1.4-dimethyl-imidazol und wenig 2.5-Dibrom-1.4-dimethyl-imidazol (PY.; PY., TIMMIS, *Soc.* **123** [1923], 495). — $C_5H_8N_2 + HCl$. Hygroskopische Nadeln. F: 168—169° (korr.) (PY.). — $C_5H_8N_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 137° bis 138° (korr.) (PY.). Leicht löslich in kaltem Alkohol, kaum in Wasser. — $2C_5H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 233° (korr.) (PY.). Leicht löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 167° (J., Po.), 167—168° (korr.) (PY.). — Saures Oxalat $C_5H_8N_2 + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Alkohol). F: 105—106° (korr.). Leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol (PY.).

1.5-Dimethyl-imidazol $C_5H_8N_2$ = $CH_3 \cdot C \cdot N(CH_3)$≥CH / HC—N. *B.* s. bei 1.4-Dimethyl-imidazol. Entsteht ferner bei der Destillation von Isopilocarpin (Syst. No. 4546) mit einem Gemisch von Natronkalk und Calciumhydroxyd, neben anderen Verbindungen (JOWETT, *Soc.* **83**, 442).

---

[1]) Nach der neueren Nomenklatur als l-Sorbose zu bezeichnen.
[2]) Nach der neueren Nomenklatur als d-Xylose zu bezeichnen.

Pyridinähnlich riechende Flüssigkeit. Kp: 210—215° (J.), 224—225° (korr.) (PYMAN, *Soc.* **97** [1910], 1823). $D_{15,5}^{14,5}$: 1,021; n_D^{20}: 1,4996; mit Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform in jedem Verhältnis mischbar (PY.). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat Ammoniak, Methylamin und Essigsäure (J.). Gibt beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure 4-Nitro-1.5-dimethyl-imidazol (WINDAUS, *B.* **42**, 762; PY., *Soc.* **121** [1922], 2617, 2622). Bei der Einw. von Brom in Chloroform entsteht 2.4-Dibrom-1.5-dimethyl-imidazol und wenig 4-Brom-1.5-dimethyl-imidazol (PY., *Soc.* **97**, 1831; PY., TIMMIS, *Soc.* **123** [1923], 495). — $C_5H_8N_2+HCl$. Sehr hygroskopische Tafeln (aus Alkohol). F: 194—195° (korr.) (PY., *Soc.* **97**, 1823). — $C_5H_8N_2+HCl+AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 214—215° (J.; J., POTTER, *Soc.* **83**, 466), 218—219° (korr.; Zers.) (PY., *Soc.* **97**, 1823). Kaum löslich in Wasser oder Alkohol (PY.). — $2C_5H_8N_2+2HCl+PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen. F: 239° (Zers.) (J., Po.), 246° bis 249° (korr.; Zers.) (PY., *Soc.* **97**, 1822). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 167° (J., Po.), 168—169° (PY., *Soc.* **97**, 1824). Leicht löslich in heißem Wasser (PY.). — Saures Oxalat $C_5H_8N_2+C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Alkohol). F: 133—134° (korr.) (PY., *Soc.* **97**, 1823). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

1.3.4-Trimethyl-imidazoliumhydroxyd $C_6H_{12}ON_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C\cdot N(CH_3)(OH) \\ HC\text{———}N(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!CH$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot C\text{———}N(CH_3) \\ HC\cdot N(CH_3)(OH) \end{matrix}\!\!>\!CH$. — Jodid $C_6H_{11}N_2\cdot I$. *B.* Aus 1.4-Dimethyl-imidazol oder 1.5-Dimethyl-imidazol und Methyljodid (JOWETT, POTTER, *Soc.* **83**, 466; PYMAN, *Soc.* **97** [1910], 1822, 1824). Nadeln (aus Alkohol). F: 156° (J., Po.), 160—163° (korr.) (PY.). Liefert beim Erhitzen mit 20%iger Kalilauge auf 180° Essigsäure und Methylamin (J., Po.).

5(bezw. 4)-Brom-4(bezw. 5)-methyl-imidazol $C_4H_5N_2Br$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C\text{—}N \\ BrC\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!CH$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot C\cdot NH \\ BrC\text{—}N \end{matrix}\!\!>\!CH$. Zur Konstitution vgl. PYMAN, TIMMIS, *Soc.* **123** [1923], 494. — *B.* Neben 2.5(bezw. 2.4)-Dibrom-4(bezw. 5)-methyl-imidazol bei der Bromierung von 4(bezw. 5)-Methyl-imidazol in Chloroform (PYMAN, *Soc.* **97** [1910], 1824). — Nadeln (aus Essigester). F: 154° bis 155° (korr.); schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Essigester; löslich in verd. Säuren und verd. Natronlauge (PY.). — Gibt in verd. Natronlauge mit p-Diazobenzolsulfonsäure eine orangerote Färbung (PY.). — Silbersalz. Nadeln (aus Wasser) (PY.). — Saures Oxalat $C_4H_5N_2Br+C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 210° (korr.) (PY.). Sehr leicht löslich in siedendem Wasser.

5-Brom-1.4-dimethyl-imidazol $C_5H_7N_2Br$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C\text{———}N \\ BrC\cdot N(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!CH$. Zur Konstitution vgl. PYMAN, TIMMIS, *Soc.* **123** [1923], 495. — *B.* Neben wenig 2.5-Dibrom-1.4-dimethyl-imidazol bei der Einw. von Brom auf 1.4-Dimethyl-imidazol in Chloroform (PYMAN, *Soc.* **97** [1910], 1831). Neben 4-Brom-1.5-dimethyl-imidazol aus 5(bezw. 4)-Brom-4(bezw. 5)-methyl-imidazol und Dimethylsulfat in 10%iger Natronlauge unter Kühlung (PY., *Soc.* **97**, 1827). — Hygroskopische Tafeln (aus Äther). F: 40—45° (korr.) (PY.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform; leicht löslich in verd. Säuren (PY.). — $C_5H_7N_2Br+HCl$. Prismen (aus Wasser). F: 196—197° (korr.) (PY.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aceton. — Pikrat $C_5H_7N_2Br+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 223—224° (korr.) (PY.). Sehr schwer löslich in Wasser. — Saures Oxalat $C_5H_7N_2Br+C_2H_2O_4$. Prismen mit $1H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt bei 95—97° (korr.), wasserfrei bei 133—135° (korr.) (PY.). 1 Tl. löst sich bei 25° in weniger als 2,5 Tln. Wasser.

4-Brom-1.5-dimethyl-imidazol $C_5H_7N_2Br$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C\cdot N(CH_3) \\ BrC\text{———}N \end{matrix}\!\!>\!CH$. *B.* Entsteht in geringer Menge neben 2.4-Dibrom-1.5-dimethyl-imidazol bei der Bromierung von 1.5-Dimethyl-imidazol in Chloroform (PYMAN, *Soc.* **97** [1910], 1832). Aus 5(bezw. 4)-Brom-4(bezw. 5)-methyl-imidazol und Dimethylsulfat in 10%iger Natronlauge unter Kühlung, neben 5-Brom-1.4-dimethyl-imidazol (PY., *Soc.* **97**, 1827). — Tafeln (aus Äther). F: 77—78° (korr.) (PY.). Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther, löslich in viel Wasser; leicht löslich in verd. Säuren (PY.). — $C_5H_7N_2Br+HCl+{}^1/_2H_2O$. Blättchen (aus feuchtem Aceton). Schmilzt bei 93—94° (korr.), wasserfrei bei 172—174° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton (PY.). — Pikrat $C_5H_7N_2Br+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 198—199° (korr.). Sehr schwer löslich in Wasser (PY.). — Saures Oxalat $C_5H_7N_2Br+C_2H_2O_4$. Tafeln (aus Wasser). F: 146—147° (korr.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, 1 Tl. löst sich in 4 Tln. kaltem Wasser (PY.).

2.5(bezw. 2.4)-Dibrom-4(bezw. 5)-methyl-imidazol $C_4H_4N_2Br_2$ = $CH_3\cdot C$—N$\gg$CBr / $BrC\cdot NH$ bezw. $CH_3\cdot C\cdot NH$$\gg$CBr / BrC—N. Zur Konstitution vgl. Pyman, Timmis, *Soc.* **123** [1923], 494. — *B.* Bei der Bromierung von 4(bezw. 5)-Methyl-imidazol in Chloroform, neben 5(bezw. 4)-Brom-4(bezw. 5)-methyl-imidazol (Pyman, *Soc.* **97** [1910], 1824). — Stäbchen (aus Essigester). F: 215—216° (korr.); fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Essigester; löslich in überschüssigen verdünnten Säuren, leicht löslich in Natronlauge und 10%igem wäßrigem Ammoniak (Py.). — Gibt in verd. Natronlauge mit p-Diazobenzolsulfonsäure eine orangerote Färbung (Py.).

2.5-Dibrom-1.4-dimethyl-imidazol $C_5H_6N_2Br_2$ = $CH_3\cdot C$——N$\gg$CBr / $BrC\cdot N(CH_3)$. *B.* Aus 1.4-Dimethyl-imidazol und Brom in Chloroform, neben 5-Brom-1.4-dimethyl-imidazol (Pyman, *Soc.* **97** [1910], 1831). Aus 2.5(bezw. 2.4)-Dibrom-4(bezw. 5)-methyl-imidazol und Dimethylsulfat in 10%iger Natronlauge, neben 2.4-Dibrom-1.5-dimethyl-imidazol (Py.). — Stäbchen (aus Petroläther). F: 44—45° (korr.); sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf; schwer löslich in Wasser, sehr leicht in organischen Lösungsmitteln; löslich in verd. Säuren, unlöslich in Alkalilaugen (Py.).

2.4-Dibrom-1.5-dimethyl-imidazol $C_5H_6N_2Br_2$ = $CH_3\cdot C\cdot N(CH_3)$$\gg$CBr / BrC——N. *B.* Aus 1.5-Dimethyl-imidazol und Brom in Chloroform (Jowett, Potter, *Soc.* **83**, 466), neben wenig 4-Brom-1.5-dimethyl-imidazol (Pyman, *Soc.* **97** [1910], 1832). Aus 2.5-Dibrom-4-methyl-imidazol und Dimethylsulfat in 10%iger Natronlauge, neben 2.5-Dibrom-1.4-dimethyl-imidazol (Py., *Soc.* **97**, 1831). — Nadeln. F: 127° (Jo., Po.), 128—129° (korr.) (Py.). Wenig flüchtig mit Wasserdampf (Py.). Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (Jo., Po.); löslich in 10%iger Salzsäure (Py.).

2-Jod-4(bezw. 5)-methyl-imidazol $C_4H_5N_2I$ = $CH_3\cdot C$—N$\gg$CI / $HC\cdot NH$ bezw. $CH_3\cdot C\cdot NH$$\gg$CI / HC—N. *B.* Aus 4(bezw. 5)-Methyl-imidazol und Jod-Lösung in Gegenwart von Soda (Pauly, Gundermann, *B.* **41**, 4011; P., Arauner, *J. pr.* [2] **118** [1928], 35, 41). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 170—171° (P., A.).

5(bezw. 4)-Nitro-4(bezw. 5)-methyl-imidazol $C_4H_5O_2N_3$ = $CH_3\cdot C$—N$\gg$CH / $O_2N\cdot C\cdot NH$ bezw. $CH_3\cdot C\cdot NH$$\gg$CH / $O_2N\cdot C$—N. Zur Konstitution vgl. Fargher, Pyman, *Soc.* **115** [1919], 234. — *B.* Aus 4(bezw. 5)-Methyl-imidazol und rauchender Salpetersäure (D: 1,5) beim Erwärmen auf 80° (Windaus, *B.* **42**, 761). — Prismen (aus Wasser). F: 248° (Zers.); schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Aceton; sehr leicht löslich in Mineralsäuren und Basen; die Lösungen in Ammoniak und Kalilauge sind gelb (W.). — Färbt sich am Licht erst grün, dann braun (W.). Liefert beim Behandeln mit Brom 2-Brom-5-nitro-4-methyl-imidazol (s. u.) (W.). Gibt mit ammoniakalischer Silber-Lösung einen Niederschlag (W.).

4-Nitro-1.5-dimethyl-imidazol $C_5H_7O_2N_3$ = $CH_3\cdot C\cdot N(CH_3)$$\gg$CH / $O_2N\cdot C$——N. Zur Konstitution vgl. Pyman, *Soc.* **121** [1922], 2617, 2622. — *B.* Aus 1.5-Dimethyl-imidazol und rauchender Salpetersäure (Windaus, *B.* **42**, 762). — Nadeln (aus Wasser). F: 160—161°; ziemlich schwer löslich in Äther, Alkohol und heißem Wasser (W.).

2-Brom-5-nitro-4-methyl-imidazol $C_4H_4O_2N_3Br$ = $CH_3\cdot C$—N$\gg$CBr / $O_2N\cdot C\cdot NH$. Zur Konstitution vgl. Pyman, Timmis, *Soc.* **123** [1923], 501. — *B.* Aus 5(bezw. 4)-Nitro-4(bezw. 5)-methyl-imidazol und Brom (Windaus, *B.* **42**, 762). — Prismen (aus Wasser). F: 220—221° (W.; vgl. Py., T.).

6. *Dimethylglyazin, Dimethylaziäthan* $C_4H_6N_2$ = $CH_3\cdot C:N$ / $CH_3\cdot C:N$. *B.* Aus 1 Mol Diacetyl und 1 Mol Hydrazinhydrat unter Kühlung (Curtius, Thun, *J. pr.* [2] **44**, 175).

Beim Erhitzen der alkal. Lösung des Monoacethydrazons des Diacetyls (DIELS, *B.* **35**, 348). — Gelbliches, mikrokrystallinisches Pulver (aus Benzol). Schmilzt oberhalb 270°; sehr schwer löslich in siedendem Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Wasser (C., TH.).

3. Stammkerne $C_5H_8N_2$.

1. ***3-Methyl-2.5-dihydro-pyridazin*** $C_5H_8N_2$ = $\begin{matrix} HC:C(CH_3)\cdot NH \\ H_2C\text{—}CH\text{=}N \end{matrix}$.

2-Phenyl-3-methyl-2.5-dihydro-pyridazin $C_{11}H_{12}N_2$ = $\begin{matrix} HC:C(CH_3)\cdot N\cdot C_6H_5 \\ H_2C\text{—}CH\text{=}N \end{matrix}$. *B.* Aus Lävulinaldehyd und Phenylhydrazin in verd. Essigsäure bei Gegenwart von wenig verd. Schwefelsäure oder Salzsäure (HARRIES, *B.* **31**, 45; H., BOEGEMANN, *B.* **42**, 442). Aus Lävulinaldehyd-dimethylacetal und essigsaurem Phenylhydrazin (H., *B.* **31**, 42). — Nadeln (aus Alkohol). F: 197° (H., *B.* **31**, 45; H., *B.* **36**, 1934 Anm.). Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Ligroin und Wasser; löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien (H., *B.* **31**, 45).

2. ***4-Äthyl-pyrazol*** $C_5H_8N_2$ = $\begin{matrix} C_2H_5\cdot C\text{——}CH \\ HC\cdot NH\cdot N \end{matrix}$.

1-Phenyl-3.5-dichlor-4-äthyl-pyrazol $C_{11}H_{10}N_2Cl_2$ = $\begin{matrix} C_2H_5\cdot C\text{——}CCl \\ ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-3.5-dioxo-4-äthyl-pyrazolidin (Syst. No. 3587) mit 4 Mol Phosphoroxychlorid auf 150° (MICHAELIS, SCHENK, *B.* **41**, 3872). — Krystalle (aus Alkohol). F: 81°. Flüchtig mit Wasserdampf. Unlöslich in Alkalilauge.

3. ***3.4(bezw. 4.5)-Dimethyl-pyrazol*** $C_5H_8N_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C\text{——}C\cdot CH_3 \\ HC\cdot NH\cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot C\text{=}C\cdot CH_3 \\ HC:N\cdot NH \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 3.4-Dimethyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-amid mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, *A.* **329**, 133). — Krystalle (aus Petroläther). F: 55—57°.

1-Phenyl-3.4-dimethyl-pyrazol $C_{11}H_{12}N_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C\text{——}C\cdot CH_3 \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 1-Phenyl-5-chlor-3.4-dimethyl-pyrazol (MICHAELIS, VOSS, GREISS, *B.* **34**, 1301). Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-methylmercapto-3.4-dimethyl-pyrazol (Syst. No. 3506) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200° (MI., *A.* **331**, 239). Aus 1-Phenyl-3.4-dimethyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3563) beim Erhitzen mit Phosphortribromid und gelbem Phosphor im Rohr auf ca. 215° (STOERMER, MARTINSEN, *A.* **352**, 330) oder bei der Einw. von Phosphorpentasulfid (STECK bei ST., MART.). Beim Erhitzen von 1-Phenyl-3.4.4-trimethyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3564) mit Phosphortribromid und Phosphor im Rohr auf 180—200°, neben wenig 1-Phenyl-3.4.5-trimethyl-pyrazol (ST., MART.). — Öl. Kp: 285—285,5° (korr.) (ST., MART.); Kp_{15}: 155° (MI.). Flüchtig mit Wasserdampf (ST., MART.). — Chloroaurat. F: 166—167° (ST., MART.). — Chloroplatinat. F: 180—181° (ST., MART.). — Pikrat. F: 122,5° (ST., MART.).

1-Phenyl-2.3.4-trimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{12}H_{16}ON_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C\text{——}C\cdot CH_3 \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot OH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot C\text{=}C\cdot CH_3 \\ HC:N(C_6H_5)(OH)\cdot N\cdot CH_3 \end{matrix}$. — Jodid $C_{12}H_{15}N_2\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-3.4-dimethyl-pyrazol mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf 120° (STOERMER, MARTINSEN, *A.* **352**, 329). Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 162°.

3.4-Dimethyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-amid $C_6H_9ON_3$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C\text{——}C\cdot CH_3 \\ HC\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus 2-Methyl-butanon-(3)-al-(1) [dargestellt aus Methyläthylketon, Ameisensäureäthylester und Natriumäthylat in Äther (DIELS, ILBERG, *B.* **49** [1916], 160; vgl. CLAISEN, STYLOS, *B.* **21**, 1148; C., *A.* **278**, 270 Anm.)] und Semicarbazidhydrochlorid in Essigsäure (WALLACH, *A.* **329**, 132). — Krystalle (aus Wasser). F: 164° bis 165° (Zers.). — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 3.4-Dimethyl-pyrazol.

1-Phenyl-5-chlor-3.4-dimethyl-pyrazol $C_{11}H_{11}N_2Cl = \begin{matrix} CH_3\cdot C \text{———} C\cdot CH_3 \\ ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Phenyl-3.4-dimethyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3563) mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 150—160° (Michaelis, Röhmer, *B.* **31**, 3193; M., Voss, Greiss, *B.* **34**, 1300). — Krystalle von eigentümlichem Geruch. F: 26°; Kp: 287° (korr.); Kp_{12}: 147° (M., V., G.). — Gibt bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure unter Eiskühlung 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3643) (M., V., G.). Liefert bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure und Phosphor 1-Phenyl-3.4-dimethyl-pyrazol (M., V., G.). Bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol bildet sich 1-Phenyl-3.4-dimethyl-Δ^2-pyrazolin (S. 33) (M., V., G.). Bei der Einw. von überschüssigem Methylbromid bei 100° erhält man 1-Phenyl-5-brom-2.3.4-trimethyl-pyrazoliumbromid und Methylchlorid (M., V., G.). Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr 1-Phenyl-5-chlor-2.3.4-trimethyl-pyrazoliumjodid (s. u.) (M., V., G.). Gibt beim Erhitzen mit Äthylbromid im Rohr auf 210° 1-Phenyl-5-brom-3.4-dimethyl-pyrazol und Äthylchlorid (M., V., G.). — $2C_{11}H_{11}N_2Cl + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. F: 176° (M., V., G.).

1-[4-Nitro-phenyl]-5-chlor-3.4-dimethyl-pyrazol $C_{11}H_{10}O_2N_3Cl = \begin{matrix} CH_3\cdot C \text{———} C\cdot CH_3 \\ ClC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-chlor-3.4-dimethyl-pyrazol und rauchender Salpetersäure unter Kühlung, neben 1-[2.4(?)-Dinitro-phenyl]-5-chlor-3.4-dimethyl-pyrazol (Michaelis, Voss, Greiss, *B.* **34**, 1302). — Nadeln. F: 140°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther, sehr schwer in Wasser. Löslich in konz. Salzsäure. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 1-[4-Amino-phenyl]-5-chlor-3.4-dimethyl-pyrazol. Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid auf 110° 1-[4-Nitro-phenyl]-5-jod-2.3.4-trimethyl-pyrazoliumjodid (S. 74).

1-[2.4(?)-Dinitro-phenyl]-5-chlor-3.4-dimethyl-pyrazol $C_{11}H_9O_4N_4Cl = \begin{matrix} CH_3\cdot C \text{———} C\cdot CH_3 \\ ClC\cdot N[C_6H_3(NO_2)_2]\cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-chlor-3.4-dimethyl-pyrazol durch Erwärmen mit Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbad (Michaelis, Voss, Greiss, *B.* **34**, 1302). — Krystalle (aus Alkohol oder Ligroin). F: 121°. — Unlöslich in konz. Salzsäure.

1-Phenyl-3-chlor-4.5-dimethyl-pyrazol $C_{11}H_{11}N_2Cl = \begin{matrix} CH_3\cdot C = C\cdot CH_3 \\ ClC : N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-4.5-dimethyl-pyrazolon-(3) mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 210° (Michaelis, Drews, *A.* **350**, 322). — Krystallmasse. F: 34°. Kp_{15}: 181°. Ist mit Wasserdampf schwer flüchtig. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Löslich in konz. Salzsäure, unlöslich in Natronlauge. — Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° 1-Phenyl-3-jod-2.4.5-trimethyl-pyrazoliumjodid.

1-Phenyl-5-chlor-2.3.4-trimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{12}H_{15}ON_2Cl = \begin{matrix} CH_3\cdot C \text{———} C\cdot CH_3 \\ ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot OH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot C = C\cdot CH_3 \\ ClC : N(C_6H_5)(OH)\cdot N\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Das Jodid bildet sich beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-chlor-3.4-dimethyl-pyrazol mit Methyljodid im Rohr (Michaelis, Voss, Greiss, *B.* **34**, 1301). — Das Chlorid oder Jodid liefert beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge 1-Phenyl-2.3.4-trimethyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3563). — Chlorid $C_{12}H_{14}ClN_2\cdot Cl$. *B.* Aus dem Jodid und Silberchlorid in Wasser (M., V., G.). Sehr hygroskopische Krystallmasse. — Jodid $C_{12}H_{14}ClN_2\cdot I$. Blätter (aus Alkohol oder Wasser). F: 235°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — $2C_{12}H_{14}ClN_2\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

1-Phenyl-3-chlor-2.4.5-trimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{12}H_{15}ON_2Cl = \begin{matrix} CH_3\cdot C = C\cdot CH_3 \\ ClC : N(CH_3)(OH)\cdot N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot C \text{———} C\cdot CH_3 \\ ClC\cdot N(CH_3)\cdot N(C_6H_5)\cdot OH \end{matrix}$. — Chlorid $C_{12}H_{14}ClN_2\cdot Cl$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-2.4.5-trimethyl-pyrazolon-(3) (Syst. No. 3563) mit Phosphoroxychlorid auf 107° (Michaelis, Drews, *A.* **350**, 325). F: 94°. Ist sehr hygroskopisch.

1-[4-Amino-phenyl]-5-chlor-3.4-dimethyl-pyrazol $C_{11}H_{12}N_3Cl = \begin{matrix} CH_3\cdot C \text{———} C\cdot CH_3 \\ ClC\cdot N(C_6H_4\cdot NH_2)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Bei der Reduktion von 1-[4-Nitro-phenyl]-5-chlor-3.4-dimethyl-pyrazol mit Zinn und Salzsäure (Michaelis, Voss, Greiss, *B.* **34**, 1302). — Blättchen. F: 75—78°. Schwer löslich in Äther und Wasser, leicht in Alkohol. — Hydrochlorid. Sublimierbar.

1-Phenyl-5-brom-3.4-dimethyl-pyrazol $C_{11}H_{11}N_2Br$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C & \text{———} & C\cdot CH_3 \\ \| & & \| \\ BrC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-chlor-3.4-dimethyl-pyrazol mit überschüssigem Äthylbromid im Rohr auf 210° (MICHAELIS, VOSS, GREISS, *B.* **34**, 1304). Aus 1-Phenyl-5-methylmercapto-3.4-dimethyl-pyrazol (Syst. No. 3506) und Brom in Petroläther (M., *A.* **331**, 241). — Krystalle. F: 51°; Kp_{100}: 210—220°; Kp: 295° (geringe Zersetzung) (M., V., G.).

1 - Phenyl - 5 - brom - 2.3.4 - trimethyl - pyrazoliumhydroxyd $C_{12}H_{15}ON_2Br$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C & \text{———} & C\cdot CH_3 \\ \| & & \| \\ BrC\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot OH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot C & \text{===} & C\cdot CH_3 \\ | & & | \\ BrC{:}N(C_6H_5)(OH)\cdot N\cdot CH_3 \end{matrix}$. — Bromid $C_{12}H_{14}BrN_2\cdot Br$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-chlor-3.4-dimethyl-pyrazol mit überschüssigem Methylbromid auf 100° (MICHAELIS, VOSS, GREISS, *B.* **34**, 1305). Blättchen (aus Alkohol oder Wasser). F: 230° (Zers.).

1-Phenyl-5-jod-3.4-dimethyl-pyrazol $C_{11}H_{11}N_2I$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C & \text{———} & C\cdot CH_3 \\ \| & & \| \\ IC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Bei der Destillation von 1-Phenyl-5-jod-3.4-dimethyl-2-äthyl-pyrazoliumchlorid unter vermindertem Druck (MICHAELIS, VOSS, GREISS, *B.* **34**, 1305). — Hellgelbe Krystalle (aus Äther). F: ca. 78°. Löslich in Äther, Alkohol und konz. Salzsäure.

1-[4-Nitro-phenyl]-5-jod-2.3.4-trimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{12}H_{14}O_3N_3I$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C & \text{———} & C\cdot CH_3 \\ \| & & \| \\ IC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N(CH_3)\cdot OH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot C & \text{===} & C\cdot CH_3 \\ | & & | \\ IC{:}N(C_6H_4\cdot NO_2)(OH)\cdot N\cdot CH_3 \end{matrix}$. — Jodid $C_{12}H_{13}O_2IN_3\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 1-[4-Nitro-phenyl]-5-chlor-3.4-dimethyl-pyrazol mit überschüssigem Methyljodid auf 110° (MICHAELIS, VOSS, GREISS, *B.* **34**, 1302). Krystalle (aus Wasser).

1 - Phenyl - 3 - jod - 2.4.5 - trimethyl - pyrazoliumhydroxyd $C_{12}H_{15}ON_2I$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C & \text{===} & C\cdot CH_3 \\ | & & | \\ IC{:}N(CH_3)(OH)\cdot N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot C & \text{———} & C\cdot CH_3 \\ \| & & \| \\ IC\cdot N(CH_3)\cdot N(C_6H_5)\cdot OH \end{matrix}$. — Jodid $C_{12}H_{14}IN_2\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-chlor-4.5-dimethyl-pyrazol mit Methyljodid im Rohr auf 100° (MICHAELIS, DREWS, *A.* **350**, 323). Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 217°.

2 - Äthyl - 1 - phenyl - 5 - jod - 3.4 - dimethyl - pyrazoliumhydroxyd $C_{13}H_{17}ON_2I$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C & \text{———} & C\cdot CH_3 \\ \| & & \| \\ IC\cdot N(C_6H_5)\cdot N(C_2H_5)\cdot OH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot C & \text{===} & C\cdot CH_3 \\ | & & | \\ IC{:}N(C_6H_5)(OH)\cdot N\cdot C_2H_5 \end{matrix}$. *B.* Das Jodid bildet sich beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-chlor-3.4-dimethyl-pyrazol mit Äthyljodid im Rohr auf 100° (MICHAELIS, VOSS, GREISS, *B.* **34**, 1306). — Das Chlorid liefert bei der Destillation unter vermindertem Druck 1-Phenyl-5-jod-3.4-dimethyl-pyrazol. — Chlorid $C_{13}H_{16}IN_2\cdot Cl$. *B.* Aus dem Jodid und Silberchlorid in heißem Wasser (M., V., G.). Prismen mit 4 H_2O. F: 85°. Schmilzt wasserfrei bei 190°. — Jodid $C_{13}H_{16}IN_2\cdot I$. Blättchen (aus Alkohol). F: 222—223° (Zers.).

4. ***3.5-Dimethyl-pyrazol*** $C_5H_8N_2$ = $\begin{matrix} HC & \text{———} & C\cdot CH_3 \\ \| & & \| \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus Acetylaceton durch Einw. von Hydrazinsulfat in Natronlauge (ZANETTI, *G.* **23** II, 311; KNORR, ROSENGARTEN, *A.* **279**, 237) oder Hydrazinhydrat in Alkohol (v. ROTHENBURG, *B.* **27**, 1097; *J. pr.* [2] **52**, 50). Neben anderen Produkten bei der Reduktion von 1-Phenyl-3.5-dimethyl-pyrazol mit Natrium in siedendem Alkohol (MARCHETTI, *G.* **22** II, 351, 370). Aus 3.5-Dimethyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-amid (S. 76) durch Einw. von warmer Salzsäure oder heißer ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung (POSNER, *B.* **34**, 3980). Beim Kochen von 3.5-Dimethyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-amidin-nitrat mit konz. Natronlauge (THIELE, DRALLE, *A.* **302**, 294). — Tafeln. F: 107° (K., Ros.); 106—107°; $Kp_{733,5}$: 218° (M., *G.* **22** II, 373). Ist flüchtig mit Wasserdampf (M., *G.* **22** II, 373). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, löslich in Wasser (K., Ros.). Brechungsvermögen in Benzol-Lösung: NASINI, CARRARA, *G.* **24** I, 278. Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $2{,}54\times10^{-10}$ (bestimmt aus der Erhöhung der Löslichkeit von Zimtsäure) (DEDICHEN, *B.* **39**, 1849). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung 5 (bezw. 3)-Methyl-pyrazol-carbonsäure-(3 bezw. 5) (Syst. No. 3643) und Pyrazol-dicarbonsäure-(3.5) (Syst. No. 3667) (M., *G.* **22** II, 360; v. ROTH., *B.* **27**, 1097; *J. pr.* [2] **52**, 47). — $AgC_5H_7N_2$. Käsiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser (M., *G.* **22** II, 372). — $2C_5H_8N_2+AgNO_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 152° (K., Ros.). — $2C_5H_8N_2+PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver (BALBIANO, *R. A. L.* [5] **1** II, 369). — $2C_5H_8N_2+2HCl+PtCl_4+2H_2O$. Gelbrote Tafeln (aus Wasser). Geht beim Erhitzen auf 180—200°

in eine Verbindung $C_{10}H_{14}N_4Cl_2Pt = (C_5H_7N_2)_2PtCl_2$ [rotes Pulver; unlöslich in Wasser] über (M., *G.* **22** II, 374). — Pikrat $C_5H_8N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 166—167° (v. Roth., *J. pr.* [2] **52**, 51).

1.3.5-Trimethyl-pyrazol $C_6H_{10}N_2$ = $\begin{matrix} HC \text{———} C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot N(CH_3)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus Acetylaceton und Methylhydrazin in wäßr. Lösung (Knorr, *A.* **279**, 232). Beim Erhitzen von 3.5-Dimethyl-pyrazol mit 1 Mol Methyljodid in Äther im Rohr auf 115° (K., *A.* **279**, 235). Bei der trocknen Destillation von 1.2.3.5-Tetramethyl-pyrazoliumjodid (K., *B.* **28**, 717). — Nadeln von jodoformähnlichem Geruch. F: 37°; Kp_{755}: 170° (korr.) (K., *A.* **279**, 233). — Gibt beim Behandeln mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbad 4-Nitro-1.3.5-trimethyl-pyrazol (K., *A.* **279**, 234). — $C_6H_{10}N_2 + HCl + AuCl_3$. Wasserhaltige Nadeln (aus Wasser). F: 91—94° (K., *A.* **279**, 233). — $2C_6H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 187—191°; sehr leicht löslich in Wasser (K., *A.* **279**, 233). — Pikrat $C_6H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Wasser). F: 144—145° (v. Auwers, Broche, *B.* **55** [1922], 3909; vgl. K., *A.* **279**, 233).

1.2.3.5-Tetramethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_7H_{14}ON_2$ = $\begin{matrix} HC \text{———} C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot N(CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot OH \end{matrix}$. *B.* Das Jodid bildet sich beim Erhitzen von 3.5-Dimethyl-pyrazol mit überschüssigem Methyljodid in Methanol auf 110° (Knorr, Rosengarten, *A.* **279**, 238). — Das Jodid liefert bei der trocknen Destillation 1.3.5-Trimethyl-pyrazol und Methyljodid, beim Erhitzen im Rohr auf 260° 1.3.4.5-Tetramethyl-pyrazol (S. 82) (K., *B.* **28**, 717). — Jodid $C_7H_{13}N_2\cdot I$. Krystalle mit 1 $CHCl_3$ (aus Chloroform). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in heißem Benzol, unlöslich in Äther (K., R.). — $2C_7H_{13}N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Nadeln (aus Wasser). F: 222° (K., R.).

1-Äthyl-3.5-dimethyl-pyrazol $C_7H_{12}N_2$ = $\begin{matrix} HC \text{———} C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot N(C_2H_5)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes des 3.5-Dimethyl-pyrazols mit Äthyljodid in Äther im Rohr auf 100° (Balbiano, *G.* **23** I, 524). — Hellgelbe Flüssigkeit von starkem Pyridingeruch. Löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_7H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol. Schmilzt bei 173° unter Bildung einer Verbindung $C_{14}H_{22}N_4Cl_2Pt = (C_7H_{11}N_2)_2PtCl_2$ [hellgelbes Pulver; unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol].

1-[Cyclohexen-(1)-yl]-3.5-dimethyl-pyrazol $C_{11}H_{16}N_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C \text{===} N \\ HC{:}C(CH_3) \end{matrix} > N\cdot C \begin{matrix} CH_2\cdot CH_2 \\ CH\cdot CH_2 \end{matrix} > CH_2$. *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von 1-Phenyl-3.5-dimethyl-pyrazol mit Natrium in Alkohol (Marchetti, *G.* **22** II, 352). — Übelriechendes Öl. $Kp_{758,5}$: 259—260,5° (korr.). D_0^0: 1,018; D_0^{15}: 1,007. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. — Liefert bei der Oxydation mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung 3.5-Dimethyl-pyrazol und Adipinsäure. — $C_{11}H_{16}N_2 + HNO_3$. Prismen. F: ca. 113°. — $2C_{11}H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. F: 177° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser.

1-Phenyl-3.5-dimethyl-pyrazol $C_{11}H_{12}N_2$ = $\begin{matrix} HC \text{———} C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus Acetylaceton und überschüssigem Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (Knorr, *B.* **20**, 1104; Combes, *Bl.* [2] **50**, 145). Beim Erhitzen von 1-Phenyl-3.5-dimethyl-pyrazol-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3643) über den Schmelzpunkt (K.). — Flüssigkeit. $Kp_{12,5}$: 145—146° (Brühl, *Ph. Ch.* **16**, 211); Kp_{754}: 273° (korr.) (K.); Kp: 270° (Mc Connan, *B.* **37**, 3527). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (K.). $D_4^{19,3}$: 1,0573 (B., *Ph. Ch.* **16**, 218). $n_\alpha^{19,3}$: 1,5680; $n_D^{19,3}$: 1,5738; $n_\gamma^{19,3}$: 1,6036 (B., *Ph. Ch.* **16**, 219). Molekularrefraktion und -dispersion: B., *B.* **26**, 808. Kryoskopisches Verhalten in Benzol: Auwers, *Ph. Ch.* **15**, 53. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol; unlöslich in Alkalien (K.). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol 1-Phenyl-3.5-dimethyl-Δ^2-pyrazolin (S. 33) (K.), außerdem 1-[Cyclohexen-(1)-yl]-3.5-dimethyl-pyrazol (s. o.), 3.5-Dimethyl-pyrazol und Benzol (Marchetti, *G.* **22** II, 351, 371). — Hydrochlorid. F: 158° (McC.). — $2C_{11}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 186° (K.). Gibt beim Erhitzen auf 230° eine Verbindung $C_{22}H_{22}N_4Cl_2Pt = (C_{11}H_{11}N_2)_2PtCl_2$ [hellgelbes Pulver; unlöslich in Wasser] (Balbiano, *R. A. L.* [4] 7 II, 29). — Pikrat. F: 103° (McC.).

1-Phenyl-2.3.5-trimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{12}H_{16}ON_2$ = $\begin{matrix} HC \text{———} C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot OH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC \text{===} C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C{:}N(C_6H_5)(OH)\cdot N\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Das Jodid bildet sich beim Erhitzen von 1-Phenyl-3.5-dimethyl-pyrazol mit überschüssigem Methyljodid

und Methanol auf 110° (KNORR, *B.* **20**, 1104). — Jodid $C_{12}H_{15}N_2\cdot I$. Krystallinisch. Schmilzt bei 190° unter Zerfall in die Komponenten. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, ziemlich leicht in Wasser, unlöslich in Äther; schwer löslich in konz. Alkalien. Gibt mit Silberoxyd in Wasser die freie Base. — $2C_{12}H_{15}N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Zersetzt sich bei 220°.

1-Benzhydryl-3.5-dimethyl-pyrazol $C_{18}H_{18}N_2 = \begin{matrix} HC & \text{———} & C\cdot CH_3 \\ \parallel & & \parallel \\ CH_3\cdot C\cdot N[CH(C_6H_5)_2] & \cdot & N \end{matrix}$. *B.* Aus Benzhydrylhydrazin (Bd. XV, S. 578) und Acetylaceton (DARAPSKY, *J. pr.* [2] **67**, 172). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Ligroin). F: 108—109°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Ligroin, sehr schwer in Wasser; löslich in verd. Salzsäure.

1-[4-Oxy-phenyl]-3.5-dimethyl-pyrazol $C_{11}H_{12}ON_2 = \begin{matrix} HC & \text{———} & C\cdot CH_3 \\ \parallel & & \parallel \\ CH_3\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot OH) & \cdot & N \end{matrix}$. *B.* Beim Schmelzen von 1-[4-Sulfo-phenyl]-3.5-dimethyl-pyrazol (s. u.) mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser (CLAISEN, ROOSEN, *A.* **278**, 298). — Nadeln (aus Wasser). F: 166°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in kaltem Wasser.

1-[4-Acetoxy-phenyl]-3.5-dimethyl-pyrazol $C_{13}H_{14}O_2N_2 = \begin{matrix} HC & \text{———} & C\cdot CH_3 \\ \parallel & & \parallel \\ CH_3\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3) & \cdot & N \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-[4-Oxy-phenyl]-3.5-dimethyl-pyrazol mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 150° (CLAISEN, ROOSEN, *A.* **278**, 299). — Blätter (aus Äther). F: 69°.

3.5-Dimethyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-amid $C_6H_9ON_3 = \begin{matrix} HC & \text{———} & C\cdot CH_3 \\ \parallel & & \parallel \\ CH_3\cdot C\cdot N(CO\cdot NH_2) & \cdot & N \end{matrix}$. *B.* Aus Semicarbazid und Acetylaceton in verd. Alkohol (BOUVEAULT, *Bl.* [3] **19**, 77; POSNER, *B.* **34**, 3980). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 107° bis 108° (B.), 111,4—112,4° (P.). Löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser (P.). — Gibt bei der Einw. von warmer Salzsäure oder heißer ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung 3.5-Dimethyl-pyrazol (P.).

3.5-Dimethyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-amidin $C_6H_{10}N_4 = \begin{matrix} HC & \text{———} & C\cdot CH_3 \\ \parallel & & \parallel \\ CH_3\cdot C\cdot N[C(:NH)\cdot NH_2] & \cdot & N \end{matrix}$. *B.* Das Nitrat bildet sich beim Kochen von Aminoguanidinnitrat (Bd. III, S. 117) mit Acetylaceton in wäßr. Lösung (THIELE, DRALLE, *A.* **302**, 294). — Die freie Base ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Das Nitrat liefert beim Kochen mit konz. Natronlauge 3.5-Dimethyl-pyrazol. — $C_6H_{10}N_4 + HNO_3$. Krystalle (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (T., D.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 577). F: 168° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Äther.

3.5-Dimethyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-[β-aminoformyl-hydrazid] $C_7H_{11}O_2N_5 = \begin{matrix} HC & \text{———} & C\cdot CH_3 \\ \parallel & & \parallel \\ CH_3\cdot C\cdot N(CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2) & \cdot & N \end{matrix}$. *B.* Aus Hydrazin-N.N'-dicarbonsäure-amid-hydrazid (Bd. III, S. 121) und Acetylaceton in schwach saurer Lösung (PELLIZZARI, RONCAGLIOLO, *G.* **37** I, 444). — Krystalle (aus Alkohol). F: 166°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — Gibt beim Kochen mit konz. Kalilauge 3.5-Dimethyl-pyrazol.

1-[4-Sulfo-phenyl]-3.5-dimethyl-pyrazol $C_{11}H_{12}O_3N_2S = \begin{matrix} HC & \text{———} & C\cdot CH_3 \\ \parallel & & \parallel \\ CH_3\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot SO_3H) & \cdot & N \end{matrix}$. *B.* Aus Phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) (Bd. XV, S. 639) und Acetylaceton in Wasser auf dem Wasserbad (CLAISEN, ROOSEN, *A.* **278**, 297). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). Rhombisch pyramidal (HÖGBOM, *A.* **278**, 298; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 577). Gibt bei 100° das Krystallwasser ab. Schmilzt nicht bis 280°. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Gibt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser 1-[4-Oxy-phenyl]-3.5-dimethyl-pyrazol.

1.1'-[Naphthylen-(2.3)]-bis-[3.5-dimethyl-pyrazol] $C_{20}H_{20}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.3-Dihydrazino-naphthalin (Bd. XV, S. 583) und Acetylaceton in Alkohol (FRANZEN, *J. pr.* [2] **76**, 224). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin oder Äther). F: 126—127°. Leicht löslich in den üblichen organischen Solvenzien und in verd. Säuren. — $C_{20}H_{20}N_4 + 2HCl$. Weißer Niederschlag. Leicht löslich in Alkohol und verd. Säuren. Wird von Wasser hydrolysiert. — Pikrat $C_{20}H_{20}N_4 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen. F: 187—188°.

[Formel: $CH_3\cdot C{=}N\diagdown N$—Naphthylen—$N\diagup N{=}C\cdot CH_3$; $HC{:}C(CH_3)\diagup$ … $\diagdown C(CH_3){:}CH$]

1.1'-[Naphthylen-(2.3)]-bis-[2.3.5-trimethyl-pyrazoliumhydroxyd] $C_{22}H_{28}O_2N_4 = \left[\begin{array}{l} CH_3\cdot C:N(CH_3)(OH) \\ HC{=\!=}C(CH_3) \end{array}\!\!>N-\right]_2 C_{10}H_6$ bezw. $\left[\begin{array}{l} CH_3\cdot C\cdot N(CH_3) \\ HC\cdot C(CH_3) \end{array}\!\!>N(OH)-\right]_2 C_{10}H_6$. — **Dijodid** $C_{22}H_{26}N_4I_2$. *B.* Beim Erhitzen von 1.1'-[Naphthylen-(2.3)]-bis-[3.5-dimethyl-pyrazol] mit Methyljodid im Rohr auf 120° (FRANZEN, *J. pr.* [2] **76**, 226). Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 225°. Schwer löslich in Alkohol.

1-Phenyl-4-brom-3.5-dimethyl-pyrazol $C_{11}H_{11}N_2Br = \begin{array}{l} BrC\text{———}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$. *B.* Aus 1-Phenyl-3.5-dimethyl-pyrazol und Brom in Eisessig (BALBIANO, *B.* **23**, 1452). — Hellgelbe Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Siedet nicht unzersetzt. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Oxydation mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung auf dem Wasserbad 1-Phenyl-4-brom-pyrazol-dicarbonsäure-(3.5) (Syst. No. 3667).

4-Jod-1.3.5-trimethyl-pyrazol $C_6H_9N_2I = \begin{array}{l} IC\text{———}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot N(CH_3)\cdot N \end{array}$. *B.* Beim Diazotieren von 4-Amino-1.3.5-trimethyl-pyrazol (Syst. No. 3712) und Umsetzen der Reaktions-Lösung mit siedender Kaliumjodid-Lösung (KNORR, *B.* **28**, 719). — Krystalle von süßlichem Geruch. F: 75°. Flüchtig mit Wasserdampf.

4-Nitroso-3.5-dimethyl-pyrazol $C_5H_7ON_3 = \begin{array}{l} ON\cdot C\text{——}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot NH\cdot N \end{array}$. *B.* Aus Isonitrosoacetylaceton (Bd. I, S. 807) und Hydrazinsulfat in Soda-Lösung (WOLFF, *A.* **325**, 193). — Blaue Nadeln (aus Benzol). F: 128°; leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser mit blauer Farbe; löslich in Soda-Lösung und Natronlauge unter Bildung roter Salze; die grünen Lösungen in konz. Salzsäure oder verd. Schwefelsäure zersetzen sich beim Erwärmen (W.). — Gibt bei der Oxydation mit konz. Salpetersäure 4-Nitro-3.5-dimethyl-pyrazol (W.). Liefert beim Kochen mit 2.4-Dinitro-toluol bei Gegenwart von Soda in Alkohol 4-[2.4-Dinitro-benzalamino]-3.5-dimethyl-pyrazol (Syst. No. 3712) (SACHS, ALSLEBEN, *B.* **40**, 668). Beim Erhitzen mit 4-Nitro-benzylcyanid in Gegenwart von Piperidin oder in alkoh. Lösung in Gegenwart von Ammoniak bildet sich 4-[4-Nitro-α-cyan-benzalamino]-3.5-dimethylpyrazol (Syst. No. 3712) (S., A.).

1-Phenyl-4-nitroso-3.5-dimethyl-pyrazol $C_{11}H_{11}ON_3 = \begin{array}{l} ON\cdot C\text{———}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$. *B.* Aus Isonitroso-acetylaceton und Phenylhydrazinhydrochlorid in Wasser (WOLFF, *A.* **325**, 192). — Grüne Blättchen (aus Alkohol). F: 94°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Wasser; unlöslich in kalter Natronlauge; die olivgrüne Lösung in konz. Salzsäure zersetzt sich bald unter Rotfärbung (W.). — Beim Aufbewahren mit konz. Salpetersäure bildet sich 1-Phenyl-4-nitro-3.5-dimethyl-pyrazol (W.). Gibt bei der Kondensation mit 4-Nitro-benzylcyanid 1-Phenyl-4-[4-nitro-α-cyan-benzalamino]-3.5-dimethyl-pyrazol (Syst. No. 3712) (SACHS, ALSLEBEN, *B.* **40**, 668).

1-[4-Brom-phenyl]-4-nitroso-3.5-dimethyl-pyrazol $C_{11}H_{10}ON_3Br = \begin{array}{l} ON\cdot C\text{———}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot N(C_6H_4Br)\cdot N \end{array}$. *B.* Aus 4-Brom-phenylhydrazin und Isonitroso-acetylaceton in wäßr. Essigsäure unter Eiskühlung (SACHS, ALSLEBEN, *B.* **40**, 669). — Grüne Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 122°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, leicht löslich in den übrigen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rubinroter Farbe, die auf Zusatz von Wasser in Gelb übergeht.

1-p-Tolyl-4-nitroso-3.5-dimethyl-pyrazol $C_{12}H_{13}ON_3 = \begin{array}{l} ON\cdot C\text{———}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N \end{array}$. *B.* Aus p-Tolylhydrazin und Isonitroso-acetylaceton in essigsaurer Lösung unter Kühlung (SACHS, ALSLEBEN, *B.* **40**, 670). — Smaragdgrüne Nadeln (aus Essigsäure). F: 109,5°. Schwer löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in den übrigen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe.

4-Nitroso-3.5-dimethyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-amid $C_6H_8O_2N_4 = \begin{array}{l} ON\cdot C\text{———}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot C\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot N \end{array}$. *B.* Neben dem Mono-semicarbazon des Isonitroso-acetylacetons aus Isonitroso-acetylaceton, Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat in wäßr. Lösung (SACHS, ALSLEBEN, *B.* **40**, 671). — Grüne Nadeln mit bläulichem Reflex (aus Benzol). F: 130° (Zers.). Leicht löslich in der Wärme in Alkohol, Benzol, Eisessig und Chloroform,

unlöslich in Äther und Petroläther; löslich in viel siedendem Wasser mit blauer Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbbraun. Die Alkalisalze sind rot. — Gibt bei der Kondensation mit 4-Nitro-benzylcyanid bei Gegenwart von Ammoniak 4-[4-Nitro-α-cyan-benzalamino]-3.5-dimethyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-amid (Syst. No. 3712).

4-Nitro-3.5-dimethyl-pyrazol $C_5H_7O_2N_3$ = $O_2N\cdot C$——$C\cdot CH_3$ / $CH_3\cdot C\cdot NH\cdot N$. *B.* Beim Behandeln von 3.5-Dimethyl-pyrazol mit Salpeterschwefelsäure, zuletzt auf dem Wasserbad (SIMMICH, Dissertation [Jena 1896], S. 12). Durch Oxydation von 4-Nitroso-3.5-dimethyl-pyrazol mit konz. Salpetersäure (WOLFF, *A.* **325**, 193). — Nadeln (aus Wasser). F: 124° bis 126° (W.), 127—128° (S.). Kp_{749}: 325° (unkorr.; geringe Zersetzung). Leicht löslich in Äther, Alkohol und warmem Wasser (S.; W.).

4-Nitro-1.3.5-trimethyl-pyrazol $C_6H_9O_2N_3$ = $O_2N\cdot C$——$C\cdot CH_3$ / $CH_3\cdot C\cdot N(CH_3)\cdot N$. *B.* Aus 1.3.5-Trimethyl-pyrazol und einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbad (KNORR, *A.* **279**, 234). — Nadeln (aus Wasser). F: 56—57° (K., *A.* **279**, 234). Kp_{303}: 245—247° (korr.) (K., *B.* **28**, 717).

1-Phenyl-4-nitro-3.5-dimethyl-pyrazol $C_{11}H_{11}O_2N_3$ = $O_2N\cdot C$——$C\cdot CH_3$ / $CH_3\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Beim Aufbewahren von 1-Phenyl-4-nitroso-3.5-dimethyl-pyrazol mit konz. Salpetersäure (WOLFF, *A.* **325**, 192). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 103°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Äther, Wasser und Natronlauge.

5. ***2-Äthyl-imidazol, 2-Äthyl-glyoxalin*** (Glyoxalpropylin) $C_5H_8N_2$ = HC—N / $HC\cdot NH$ $\rangle C\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Versetzen einer wäßr. Lösung von Propionaldehyd und Glyoxal mit Ammoniak unter Kühlung (RADZISZEWSKI, *B.* **16**, 489). Beim Durchleiten von 1-Äthyl-imidazol durch ein auf Rotglut erhitztes Glasrohr (WALLACH, *B.* **16**, 543). Beim Erhitzen von 2-Äthyl-imidazol-dicarbonsäure-(4.5) (Syst. No. 3667) (MAQUENNE, *A. ch.* [6] **24**, 537). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin + Äther). F: 80° (M.), 79—80° (R.). Kp: 268° (R.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und kaltem Benzol, schwer in Ligroin (R.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°: $1,0\times10^{-6}$ (berechnet aus der Leitfähigkeit des Nitrats) (DEDICHEN, *B.* **39**, 1839). — Wird von 3%iger Wasserstoffperoxyd-Lösung zu Oxalsäurediamid oxydiert (R., *B.* **17**, 1290). — $C_5H_8N_2+HNO_3$. Krystalle. F: 91°; leicht löslich in Wasser und Alkohol (D.). — $2C_5H_8N_2+2HCl+PtCl_4$. Prismen oder Platten. Leicht löslich (W.).

1.3-Dimethyl-2-äthyl-imidazoliumhydroxyd $C_7H_{14}ON_2$ = $HC\cdot N(CH_3)(OH)$ / HC——$N(CH_3)$ $\rangle C\cdot C_2H_5$. — Jodid $C_7H_{13}N_2\cdot I$. *B.* Aus 2-Äthyl-imidazol und Methyljodid (RADZISZEWSKI, *B.* **16**, 490). Krystalle.

1.2-Diäthyl-imidazol $C_7H_{12}N_2$ = HC——N / $HC\cdot N(C_2H_5)$ $\rangle C\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Äthyl-imidazol und Äthylbromid auf dem Wasserbad (RADZISZEWSKI, *B.* **16**, 490). — Stark narkotisch riechende Flüssigkeit. Kp: 219—220°; D: 0,9813; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (R., *B.* **16**, 490). — Liefert beim Behandeln mit 3%iger Wasserstoffperoxyd-Lösung N-Äthyl-oxamid (R., *B.* **17**, 1290). — Zinkchlorid-Doppelsalz. Krystalle. F: 172—173° (R., *B.* **16**, 491).

1-Propyl-2-äthyl-imidazol (Oxalpropylin) $C_8H_{14}N_2$ = HC——N / $HC\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)$ $\rangle C\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Äthyl-imidazol und Propylbromid auf dem Wasserbad (RADZISZEWSKI, *B.* **16**, 491). Beim Erhitzen von 5-Chlor-1-propyl-2-äthyl-imidazol-hydrojodid mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,8) und Phosphor auf 135—140° (WALLACH, *A.* **214**, 314). — Flüssigkeit. Riecht schwach narkotisch und schmeckt brennend und bitter (W.). Kp: 229—230°; D^{17}: 0,952; ist mischbar mit Wasser (W.). — Das Zinkchlorid-Doppelsalz liefert bei der Destillation mit Calciumoxyd Pyrrol, Ammoniak und andere Produkte (W.). — $2C_8H_{14}N_2+2HCl+ZnCl_2$. Krystalle. F: 92° (W.). — $2C_8H_{14}N_2+2HCl+PtCl_4$. Orangefarbene Blätter; löslich in Wasser und verd. Alkohol (W.).

3-Methyl-1-propyl-2-äthyl-imidazoliumhydroxyd $C_9H_{18}ON_2$ = $\begin{matrix}HC—N(CH_3)(OH) \\ HC\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)\end{matrix}\!\!>\!C\cdot C_2H_5$ bezw. $\begin{matrix}HC——N(CH_3) \\ HC\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)(OH)\end{matrix}\!\!>\!C\cdot C_2H_5$. *B.* Das Jodid bildet sich aus 1-Propyl-2-äthyl-imidazol und Methyljodid (WALLACH, *A.* **214**, 315). — Jodid $C_9H_{17}N_2\cdot I$. Nadeln. Löslich in Wasser. — $2C_9H_{17}N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Blätter. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und verd. Alkohol.

5-Chlor-1-propyl-2-äthyl-imidazol $C_8H_{13}N_2Cl$ = $\begin{matrix}ClC\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5) \\ HC——N\end{matrix}\!\!>\!C\cdot C_2H_5$ [1]). *B.* Beim Erhitzen von Oxalsäure-bis-propylamid mit Phosphorpentachlorid auf ca. 170° (WALLACH, *A.* **214**, 312). — Flüssigkeit von narkotischem Geruch. Kp: 236° (korr.). D^{16}: 1,090. Sehr schwer löslich in Wasser, mischbar mit Alkohol, Äther und Chloroform. — $C_8H_{13}N_2Cl + HI$. Krystalle. — $2C_8H_{13}N_2Cl + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle. Löslich in Wasser und verd. Alkohol.

6. ***4(bezw. 5)-Äthyl-imidazol, 4(bezw. 5)-Äthyl-glyoxalin*** $C_5H_8N_2$ = $\begin{matrix}C_2H_5\cdot C—N \\ HC\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!CH$ bezw. $\begin{matrix}C_2H_5\cdot C\cdot NH \\ HC—N\end{matrix}\!\!>\!CH$. *B.* Aus 4-Äthyl-imidazolthion-(2) (Syst. No. 3563) durch Einw. von heißer 10%iger Salpetersäure (KOLSHORN, *B.* **37**, 2477). — Braungelbes, fischartig riechendes Öl. Wird bei starker Abkühlung krystallinisch. — $C_5H_8N_2 + HNO_3$. Blättchen. F: 82,5°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_5H_8N_2 + HCl + AuCl_3$. Nadeln. F: 118—119°. — Pikrat $C_5H_8N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 116°.

7. ***2.4(bezw. 2.5)-Dimethyl-imidazol, 2.4(bezw. 2.5)-Dimethyl-glyoxalin*** $C_5H_8N_2$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot C—N \\ HC\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_3$ bezw. $\begin{matrix}CH_3\cdot C\cdot NH \\ HC—N\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_3$. *B.* Neben 4(bezw. 5)-Methyl-imidazol bei 6-monatigem Aufbewahren von Rhamnose mit Zinkhydroxyd-Ammoniak (WINDAUS, *B.* **40**, 801) oder bei 3-monatigem Aufbewahren von d-Glucose mit Zinkhydroxyd-Ammoniak und Acetaldehyd (W., *B.* **39**, 3887). Aus einem Gemisch von 1.4- und 1.5-Dimethyl-imidazol beim Durchleiten durch ein auf Rotglut erhitztes Glasrohr (W., *B.* **39**, 3891; vgl. JOWETT, POTTER, *Soc.* **83**, 465; PYMAN, *Soc.* **97** [1910], 1815, 1820). — Schwach hygroskopische Krystalle. F: 92°; Kp_{733}: 266°; leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther, sehr schwer in Ligroin (W., *B.* **39**, 3889). — Gibt beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure 5(bezw. 4)-Nitro-2.4 (bezw. 2.5)-dimethyl-imidazol (W., *B.* **42**, 762). — Salze: W., *B.* **39**, 3889. — $C_5H_8N_2 + HCl$. Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 205°. — $C_5H_8N_2 + HNO_3$. Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 133—134° (Zers.). — $2C_5H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Prismen. F: 204° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser. — Pikrat $C_5H_8N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Tiefgelbe Prismen (aus Wasser). F: 142—143°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

5(bezw. 4)-Nitro-2.4(bezw. 2.5)-dimethyl-imidazol $C_5H_7O_2N_3$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot C—N \\ O_2N\cdot C\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_3$ bezw. $\begin{matrix}CH_3\cdot C\cdot NH \\ O_2N\cdot C—N\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 2.4(bezw. 2.5)-Dimethyl-imidazol mit rauchender Salpetersäure (WINDAUS, *B.* **42**, 762). — Nadeln. F: 252°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther; löslich in Kalilauge mit gelber Farbe.

8. ***4.5-Dimethyl-imidazol, 4.5-Dimethyl-glyoxalin*** $C_5H_8N_2$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot C—N \\ CH_3\cdot C\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!CH$. *B.* Beim Erhitzen von 4(bezw. 5)-Methyl-5(bezw. 4)-oxymethyl-imidazol (Syst. No. 3506) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,72) und Phosphor auf 160° (WINDAUS, *B.* **42**, 759). Beim Erwärmen von 4.5-Dimethyl-imidazolthion-(2) (Syst. No. 3563) mit Äthylnitrit-Lösung auf 50—60° (KÜNNE, *B.* **28**, 2039). — Tafeln und Prismen (aus Äther + Petroläther), Tafeln (aus Äther). F: 117° (K.), 120° (W.). Kp_{10}: 165° (JOWETT, *Soc.* **87**, 407). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, ziemlich leicht in Äther, sehr schwer in Petroläther (W.). — Wird durch Zinkhydroxyd-Ammoniak gefällt (W.). Gibt beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge $\beta.\gamma$-Bis-benzamino-β-butylen (Bd. IX, S. 265) (W.). — $C_5H_8N_2 + HNO_3$. Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 175—176° (Zers.) (W.), 180° (Zers.) (J.). — $C_5H_8N_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 179—180° (W.), 174° (K.). Schwer löslich in kaltem Wasser (K.). — Pikrat $C_5H_8N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser).

---

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Abhandlungen von SARASIN, WEGMANN, *Helv.* **7**, 713 und 720.

F: 194—195° (W.), 196—197° (J.). — Oxalat. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 261° (Zers.); leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Aceton und Äther (W.).

1.4.5-Trimethyl-imidazol $C_6H_{10}N_2 = \begin{matrix} CH_3\cdot C\text{——}N \\ CH_3\cdot C\cdot N(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!CH$. *B.* Beim Erhitzen der Natriumverbindung des 4.5-Dimethyl-imidazols mit methylschwefelsaurem Natrium (JOWETT, *Soc.* **87**, 407). — Krystalle. F: 46°. Kp_{30}: 117°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $C_6H_{10}N_2 + HCl + H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig unscharf gegen 80°, wasserfrei bei 199°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_6H_{10}N_2 + HNO_3 + H_2O$. Krystalle (aus Wasser). F: 46°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_6H_{10}N_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle. F: 202°. — $2C_6H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 224—225°. — Pikrat. Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 218°.

1.3.4.5-Tetramethyl-imidazoliumhydroxyd $C_7H_{14}ON_2 = \begin{matrix} CH_3\cdot C\cdot N(CH_3)(OH) \\ CH_3\cdot C\text{——}N(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!CH$. — Jodid $C_7H_{13}N_2\cdot I$. *B.* Aus 1.4.5-Trimethyl-imidazol und Methyljodid (JOWETT, *Soc.* **87**, 408). Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 158°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

2-Brom-1.4.5-trimethyl-imidazol $C_6H_9N_2Br = \begin{matrix} CH_3\cdot C\text{——}N \\ CH_3\cdot C\cdot N(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!CBr$. *B.* Aus 1.4.5-Trimethyl-imidazol und Brom in Schwefelkohlenstoff (JOWETT, *Soc.* **87**, 409). — Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser). Riecht narkotisch. Schmilzt wasserhaltig bei 49°, wasserfrei bei 83°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser. — $C_6H_9N_2Br + HBr$. Krystalle. F: 208°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_6H_9N_2Br + HCl + AuCl_3$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 191°. — Pikrat. Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 173°.

9. ***Methyläthylglyazin, Methyläthylaziäthan*** $C_5H_8N_2 = \begin{matrix} CH_3\cdot C{=}N \\ C_2H_5\cdot C{=}N \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen des Monoacethydrazons des Acetylpropionyls (Bd. II, S. 191) in alkal. Lösung auf dem Wasserbad (DIELS, VOM DORP, *B.* **36**, 3186). — Gelbe Krystalle. F: 206°.

4. Stammkerne $C_6H_{10}N_2$.

1. ***3(bezw. 5)-Propyl-pyrazol*** $C_6H_{10}N_2 = \begin{matrix} HC\text{——}C\cdot CH_2\cdot C_2H_5 \\ HC\cdot NH\cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC{=}C\cdot CH_2\cdot C_2H_5 \\ HC{:}N\cdot NH \end{matrix}$.

1-Phenyl-5-propyl-pyrazol $C_{12}H_{14}N_2 = \begin{matrix} HC{=}C\cdot CH_2\cdot C_2H_5 \\ HC{:}N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Durch Einw. von Phenylhydrazin auf die Natrium-Verbindung des Butyrylacetaldehyds (dargestellt aus Methylpropylketon und Ameisensäureester in Gegenwart von Natriumäthylat in kaltem Äther) in kalter essigsaurer Lösung (CLAISEN, STYLOS, *B.* **21**, 1148; BENARY, *B.* **59** [1926], 2201). — Öl. Kp: 279—281° (CL., ST.), 280—281° (B.); Kp_{15}: 156° (B.). D^{15}: 1,0435 (CL., ST.).

2. ***3(bezw. 5)-Methyl-4-äthyl-pyrazol*** $C_6H_{10}N_2 = \begin{matrix} C_2H_5\cdot C\text{——}C\cdot CH_3 \\ HC\cdot NH\cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} C_2H_5\cdot C{=}C\cdot CH_3 \\ HC{:}N\cdot NH \end{matrix}$.

1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-pyrazol $C_{12}H_{14}N_2 = \begin{matrix} C_2H_5\cdot C\text{——}C\cdot CH_3 \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-pyrazolon-(5) mit Phosphortribromid und Phosphor im Rohr auf ca. 215° (STOERMER, MARTINSEN, *A.* **352**, 331). — Öl. Kp: 294,5—295,5° (korr.). — $C_{12}H_{14}N_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus alkoholhaltiger Salzsäure). F: 141—142°. — $2C_{12}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbrote Krystalle (aus alkoholhaltiger Salzsäure). F: 169°. — Pikrat. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 129,5—130°.

1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-4-äthyl-pyrazol $C_{12}H_{13}N_2Cl = \begin{matrix} C_2H_5\cdot C\text{——}C\cdot CH_3 \\ ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-pyrazolon-(5) mit Phosphoroxychlorid auf 150—160° (MICHAELIS, VOSS, GREISS, *B.* **34**, 1306). — Krystalle. F: 40°. Kp_{50}: 175°;

Kp: 285°. — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol-carbonsäure-(4), bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol 1-Phenyl-3-methyl-4-äthyl-Δ^2-pyrazolin. Das Chlormethylat schmilzt bei 162°, das Brommethylat bei 197° und das Jodmethylat bei 176°. Die Halogenmethylate liefern bei Behandlung mit alkoh. Kalilauge 1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-äthyl-pyrazolon-(5). — $2C_{12}H_{13}N_2Cl + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Rote Krystalle. F: 173°.

1-[4-Nitro-phenyl]-5-chlor-3-methyl-4-äthyl-pyrazol $C_{12}H_{12}O_2N_3Cl$ = $C_2H_5 \cdot C$——$C \cdot CH_3$ / $ClC \cdot N(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot N$. Zur Konstitution vgl. Michaelis, Behn, *B.* **33**, 2596, 2600. — *B.* Beim Behandeln von 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-4-äthyl-pyrazol mit Salpeterschwefelsäure (M., Voss, Greiss, *B.* **34**, 1307). — Nadeln. F: 71° (M., V., G.). — Liefert bei der Reduktion 1-[4-Amino-phenyl]-5-chlor-3-methyl-4-äthyl-pyrazol (M., V., G.).

1-[2.4-Dinitro-phenyl]-5-chlor-3-methyl-4-äthyl-pyrazol $C_{12}H_{11}O_4N_4Cl$ = $C_2H_5 \cdot C$——$C \cdot CH_3$ / $ClC \cdot N[C_6H_3(NO_2)_2] \cdot N$. Zur Konstitution vgl. Michaelis, Behn, *B.* **33**, 2601. — *B.* Beim Behandeln von 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-4-äthyl-pyrazol mit Salpeterschwefelsäure (M., Voss, Greiss, *B.* **34**, 1307). — F: 138° (M., V., G.).

1-[4-Amino-phenyl]-5-chlor-3-methyl-4-äthyl-pyrazol $C_{12}H_{14}N_3Cl$ = $C_2H_5 \cdot C$——$C \cdot CH_3$ / $ClC \cdot N(C_6H_4 \cdot NH_2) \cdot N$. *B.* Durch Reduktion von 1-[4-Nitro-phenyl]-5-chlor-3-methyl-4-äthyl-pyrazol (Michaelis, Voss, Greiss, *B.* **34**, 1307). — F: 107°.

1-Phenyl-3-chlor-5-methyl-4-äthyl-pyrazol $C_{12}H_{13}N_2Cl$ = $C_2H_5 \cdot C$ = $C \cdot CH_3$ / $ClC : N \cdot N \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-methyl-4-äthyl-pyrazolon-(3) mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 210° (Michaelis, *A.* **350**, 327). — Gelbliche Nadeln. F: 92°. — Liefert bei der Einw. von Methyljodid 1-Phenyl-3-jod-2.5-dimethyl-4-äthyl-pyrazoliumjodid.

1-Phenyl-3-jod-2.5-dimethyl-4-äthyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{13}H_{17}ON_2I$ = $C_2H_5 \cdot C$===$C \cdot CH_3$ / $IC : N(CH_3)(OH) \cdot N \cdot C_6H_5$ bezw. $C_2H_5 \cdot C$——$C \cdot CH_3$ / $IC \cdot N(CH_3) \cdot N(C_6H_5) \cdot OH$. — Jodid. *B.* Bei der Einw. von Methyljodid auf 1-Phenyl-3-chlor-5-methyl-4-äthyl-pyrazol im Rohr bei 100° (Michaelis, *A.* **350**, 327). F: 196°.

3. ***4-Methyl-3(bezw. 5)-äthyl-pyrazol*** $C_6H_{10}N_2$ = $CH_3 \cdot C$——$C \cdot C_2H_5$ / $HC \cdot NH \cdot N$ bezw. $CH_3 \cdot C$==$C \cdot C_2H_5$ / $HC : N \cdot NH$.

1-Phenyl-4-methyl-3-äthyl-pyrazol $C_{12}H_{14}N_2$ = $CH_3 \cdot C$——$C \cdot C_2H_5$ / $HC \cdot N(C_6H_5) \cdot N$. *B.* Aus α-Propionyl-propionaldehyd und Phenylhydrazin (Claisen, Meyerowitz, *B.* **22**, 3276). Beim Eintragen von 1 Mol Natriumnitrit in eine eisgekühlte, salzsaure Lösung von 1 Mol 1-Phenyl-5-amino-4-methyl-3-äthyl-pyrazol (Syst. No. 3564) und Kochen des Reaktionsprodukts mit Alkohol (Bouveault, *Bl.* [3] **4**, 648). — Öl. Kp: 282—284° (C., M.), 283—284° (Bou.). D^{15}: 1,0476 (C., M.). Brechungsvermögen: Nasini, Carrara, *G.* **24** I, 279. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in heißer alkalischer Lösung 1-Phenyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.4) (Balbiano, Severini, *G.* **23** I, 311; Ba., *G.* **28** I, 390). — $2C_{12}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Rotgelbe Blättchen. Geht bei 160° in die Verbindung $C_{24}H_{26}N_4Cl_2Pt = (C_{12}H_{13}N_2)_2PtCl_2$ über (Ba., *R. A. L.* [4] 7 II, 29, 34).

4. ***3.4.5-Trimethyl-pyrazol*** $C_6H_{10}N_2$ = $CH_3 \cdot C$——$C \cdot CH_3$ / $CH_3 \cdot C \cdot NH \cdot N$. *B.* Beim Eintragen von Methyl-acetylaceton in eine Lösung von Hydrazinsulfat in Natronlauge (Knorr, Oettinger, *A.* **279**, 244). Aus Methylacetylaceton und Hydrazinhydrat in alkoh. Lösung (v. Rothenburg, *J. pr.* [2] **52**, 51). Das Silbersalz entsteht bei Zusatz von ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung zu einer heißen wäßrigen Lösung von 3.4.5-Trimethyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-amid; das salzsaure Salz erhält man beim Erwärmen von 3.4.5-Trimethyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-amid mit Salzsäure (Posner, *B.* **34**, 3981, 3982). — Blättchen (aus Wasser). Sublimiert auf dem Wasserbad und schmilzt bei 137—138° (K., Oe.), 138—139° (v. R.). Kp_{753}: 232—233° (unkorr.) (K., Oe.); Kp: 234—236° (v. R.). Flüchtig mit Wasserdampf (K., Oe.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und in Säuren (K., Oe.). — $AgC_6H_9N_2$. Farblose Flocken (P.). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen; fast unlöslich in Ammoniak, Wasser, Alkohol und Benzol (K., Oe.). — $C_6H_{10}N_2 + HCl$. Nädelchen. Zersetzt sich bei

265° (K., Oe.; vgl. P.). Leicht löslich in Wasser (K., Oe.). — $2C_6H_{10}N_2 + AgNO_3$. Nadeln (aus Alkohol). F: 221°; schwer löslich in Wasser, leicht in verd. Salzsäure (K., Oe.). — $C_6H_{10}N_2 + 2HgCl_2$. F: 193—196°; schwer löslich in kaltem Wasser; leicht löslich in Salzsäure (K., Oe.). — $2C_6H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Krystalle; zersetzt sich bei ca. 200° (v. R.). — Pikrat $C_6H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 237—239° (K., Oe.), 239—241° (v. R.).

1.3.4.5-Tetramethyl-pyrazol $C_7H_{12}N_2 = \begin{matrix} CH_3\cdot C & \text{——} & C\cdot CH_3 \\ \| & & \| \\ CH_3\cdot C\cdot N(CH_3)\cdot N & & \end{matrix}$. *B.* Aus Methyl-acetylaceton und Methylhydrazin in wäßr. Lösung (Knorr, *A.* **279**, 235). Beim Erhitzen von 3.4.5-Trimethyl-pyrazol mit 1 Mol Methyljodid in äther. Lösung (Knorr, Oettinger, *A.* **279**, 246). Beim Erhitzen von 1.2.3.5-Tetramethyl-pyrazoliumjodid im Rohr auf 260° (Knorr, *B.* **28**, 717). — Flüssigkeit von unangenehmem Geruch; erstarrt im Eisschrank; siedet bei 190—193° (korr.); in jedem Verhältnis mischbar mit Wasser, Alkohol, Äther und den meisten übrigen Lösungsmitteln (Knorr, *A.* **279**, 235).

1.2.3.4.5-Pentamethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_8H_{16}ON_2 = \begin{matrix} CH_3\cdot C & \text{——} & C\cdot CH_3 \\ \| & & \| \\ CH_3\cdot C\cdot N(CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot OH & & \end{matrix}$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 3.4.5-Trimethyl-pyrazol (Knorr, Oettinger, *A.* **279**, 246) oder 1.3.4.5-Tetramethyl-pyrazol mit Methyljodid (Knorr, *A.* **279**, 236). — Jodid $C_8H_{15}N_2\cdot I$. Nadeln (aus Chloroform). F: ca. 192° (K., Oe.). — $2C_8H_{15}N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser). F: 215—216° (Zers.) (K., Oe.).

1-Phenyl-3.4.5-trimethyl-pyrazol $C_{12}H_{14}N_2 = \begin{matrix} CH_3\cdot C & \text{——} & C\cdot CH_3 \\ \| & & \| \\ CH_3\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N & & \end{matrix}$. *B.* Aus Methyl-acetylaceton bei der Einw. von Phenylhydrazin (Knorr, Jochheim, *B.* **36**, 1277; McConnan, *B.* **37**, 3526) oder beim Kochen mit essigsaurem Phenylhydrazin in Alkohol (Posner, *B.* **34**, 3982). Beim Erwärmen von 1-Phenyl-5-oxy-3.4.4-trimethyl-Δ^2-pyrazolin (Syst. No. 3505) mit konz. Schwefelsäure oder rauchender Salzsäure (Kn., *B.* **36**, 1273; Kn., J.). In geringer Menge neben 1-Phenyl-3.4-dimethyl-pyrazol beim Erhitzen von 1-Phenyl-3.4.4-trimethyl-pyrazolon-(5) mit Phosphortribromid und gelbem Phosphor im Rohr auf 180—200° (Stoermer, Martinsen, *A.* **352**, 328). — Hellgelbes, aromatisch riechendes Öl, das sich an der Luft allmählich rosa färbt. Erstarrt nicht in Kältemischung (Kn., J.). Kp_{750}: 287—290° (korr.) (Kn., J.); Kp_{747}: 287—290° (korr.) (McC.). — Hydrochlorid. Hygroskopische Masse (McC.). F: ca. 90° (McC.; vgl. P.). — $C_{12}H_{14}N_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 133° (Kn., J.). — $2C_{12}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle (aus Wasser). F: 195° bis 196° (Zers.) (McC.; Kn., J.). — Pikrat $C_{12}H_{14}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 116° (McC.; Kn., J.; vgl. P.). Schwer löslich in Wasser (P.). — Pikrolonat $C_{12}H_{14}N_2 + C_{10}H_8O_5N_4$. Krystalle. F: 120° (Zers.) (McC.).

3.4.5-Trimethyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-amid $C_7H_{11}ON_3 = \begin{matrix} CH_3\cdot C & \text{——} & C\cdot CH_3 \\ \| & & \| \\ CH_3\cdot C\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot N & & \end{matrix}$. *B.* Bei der Einw. von salzsaurem Semicarbazid auf Methyl-acetylaceton in verd. Alkohol (Posner, *B.* **34**, 3981). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148—149°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther. Aus der heißen wäßrigen Lösung fällt ammoniakalische Silbernitrat-Lösung das Silbersalz des 3.4.5-Trimethyl-pyrazols. Liefert beim Erwärmen mit Salzsäure das Hydrochlorid des 3.4.5-Trimethyl-pyrazols.

5. ***2-Propyl-imidazol, 2-Propyl-glyoxalin*** $C_6H_{10}N_2 = \begin{matrix} HC\text{—}N \\ \| \\ HC\cdot NH \end{matrix} \!\!> C\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Sättigen einer wäßr. Lösung von rohem Glyoxal und Butyraldehyd mit gasförmigem Ammoniak (Rieger, *M.* **9**, 603). Scheint auch beim Durchleiten von 1-Propyl-imidazol durch ein rotglühendes Rohr zu entstehen (Wallach, *B.* **16**, 543). — Krystalle (Rie.). — $2C_6H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (Rie.). — Wasserhaltiges Oxalat $2C_6H_{10}N_2 + C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Tafeln oder Nadeln (aus Wasser). F: 159—161°; sehr leicht löslich in heißem Alkohol und in Wasser, schwer in kaltem Alkohol; verliert bei 110° das Krystallwasser (Rie.). — Wasserfreies Oxalat $2C_6H_{10}N_2 + C_2H_2O_4$. Amorph; sublimiert teilweise bei 170°; schmilzt unter Zersetzung bei 190—195° (Rie.).

1-Methyl-2-propyl-imidazol $C_7H_{12}N_2 = \begin{matrix} HC\text{——}N \\ \| \\ HC\cdot N(CH_3) \end{matrix} \!\!> C\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 2-Propyl-imidazol mit Methyljodid in Methanol (Rieger, *M.* **9**, 606). — Dickes Öl. Kp_{722}: 214—216°. $D^{19,8}$: 0,9850. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform. — — $2C_7H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Prismen (aus Wasser).

1-Äthyl-2-propyl-imidazol $C_8H_{14}N_2 = \begin{matrix}HC\text{——}N\\ \parallel \quad\quad \\ HC\cdot N(C_2H_5)\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 2-Propyl-imidazol mit Äthyljodid (RIEGER, *M.* **9**, 607). — Flüssigkeit. Kp_{736}: 218—222°. $D^{16,5}$: 0,9593. — $2C_8H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelber, amorpher Niederschlag.

1.2-Dipropyl-imidazol $C_9H_{16}N_2 = \begin{matrix}HC\text{——}N\\ \parallel \quad\quad \\ HC\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 2-Propyl-imidazol mit Propyljodid (RIEGER, *M.* **9**, 607). — Flüssigkeit. Kp_{726}: 226° bis 228°. $D^{18,9}$: 0,9393. — $2C_9H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol und Äther.

1-Butyl-2-propyl-imidazol $C_{10}H_{18}N_2 = \begin{matrix}HC\text{——}N\\ \parallel \quad\quad \\ HC\cdot N(CH_2\cdot CH_2\cdot C_2H_5)\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Propyl-imidazol mit Butylbromid (RIEGER, *M.* **9**, 608). — Flüssigkeit. Kp_{728}: 242—245°. $D^{18,9}$: 0,9379. — Gibt bei der Oxydation mit Wasserstoffperoxyd N-Butyl-oxamid. — $2C_{10}H_{18}N_2 + 2HCl + CdCl_2$. Nadeln (aus Alkohol). — $2C_{10}H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Wasser).

1-Isobutyl-2-propyl-imidazol $C_{10}H_{18}N_2 = \begin{matrix}HC\text{——}N\\ \parallel \quad\quad \\ HC\cdot N[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Propyl-imidazol mit Isobutylbromid (RIEGER, *M.* **9**, 607). — Flüssigkeit. Kp_{736}: 231—233°. $D^{13,4}$: 0,9403. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform. — $2C_{10}H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser.

1-Isoamyl-2-propyl-imidazol $C_{11}H_{20}N_2 = \begin{matrix}HC\text{——}N\\ \parallel \quad\quad \\ HC\cdot N[CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Propyl-imidazol mit Isoamyljodid (RIEGER, *M.* **9**, 609). — Flüssigkeit. Kp_{724}: 250—252°. $D^{18,9}$: 0,9197. — $2C_{11}H_{20}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Unlöslich in kaltem Wasser.

6. ***2-Isopropyl-imidazol, 2-Isopropyl-glyoxalin*** $C_6H_{10}N_2 = \begin{matrix}HC\text{—}N\\ \parallel \quad \\ HC\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Sättigen eines Gemisches von Glyoxal, Isobutyraldehyd und Alkohol mit gasförmigem Ammoniak (RADZISZEWSKI, *B.* **16**, 747). Beim Erhitzen von 2-Isopropyl-imidazol-dicarbonsäure-(4.5) (MAQUENNE, *A. ch.* [6] **24**, 538). — Nadeln (aus Wasser). F: 129° (RA.), 133° (M.). Kp: 256—260° (RIEGER, *M.* **9**, 610). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform (RIE.). — $C_6H_{10}N_2 + HCl$. Zerfließliche Nadeln. F: 105° (RIE.). — $C_6H_{10}N_2 + HBr$. Nadeln. F: 222° (RIE.). — $2C_6H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (M.). — Oxalat $C_6H_{10}N_2 + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Wasser). F: 194—195°; schwer löslich in Alkohol (RIE.).

1-Methyl-2-isopropyl-imidazol $C_7H_{12}N_2 = \begin{matrix}HC\text{——}N\\ \parallel \quad\quad \\ HC\cdot N(CH_3)\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Neben 1.3-Dimethyl-2-isopropyl-imidazoliumjodid bei der Einw. von Methyljodid auf 2-Isopropyl-imidazol in Methanol (RIEGER, *M.* **9**, 611). — Flüssigkeit. Kp: 205—206°. $D^{16,6}$: 0,9576. — $2C_7H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Tafeln (aus Wasser).

1.3-Dimethyl-2-isopropyl-imidazoliumhydroxyd $C_8H_{16}ON_2 = \begin{matrix}HC\cdot N(CH_3)(OH)\\ \parallel \quad\quad \\ HC\text{——}N(CH_3)\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH(CH_3)_2$. — Jodid $C_8H_{15}N_2\cdot I$. *B.* s. o. bei 1-Methyl-2-isopropyl-imidazol. Prismen (aus Wasser). F: 245—246° (RIEGER, *M.* **9**, 611).

1-Propyl-2-isopropyl-imidazol $C_9H_{16}N_2 = \begin{matrix}HC\text{——}N\\ \parallel \quad\quad \\ HC\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5)\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Isopropyl-imidazol und Propyljodid (RIEGER, *M.* **9**, 611). — Flüssigkeit. Kp: 225—227°. $D^{20,1}$: 0,9299. — $2C_9H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Wasser).

1-Isoamyl-2-isopropyl-imidazol $C_{11}H_{20}N_2 = \begin{matrix}HC\text{——}N\\ \parallel \quad\quad \\ HC\cdot N[CH_2\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\end{matrix}\!\!>\!C\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Isopropyl-imidazol und Isoamyljodid (RIEGER, *M.* **9**, 612). — Flüssigkeit. Kp_{728}: 246—248°. $D^{17,3}$: 0,9281. — $2C_{11}H_{20}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

7. ***4(bezw. 5)-Methyl-5(bezw. 4)-äthyl-imidazol, 4(bezw. 5)-Methyl-5(bezw. 4)-äthyl-glyoxalin*** $C_6H_{10}N_2 = \begin{matrix}CH_3\cdot C\text{—}N\\ \parallel \quad \\ C_2H_5\cdot C\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!CH$ bezw. $\begin{matrix}CH_3\cdot C\cdot NH\\ \parallel \quad \\ C_2H_5\cdot C\quad N\end{matrix}\!\!\geqslant\!CH$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Mercapto-4(bezw. 5)-methyl-5(bezw. 4)-äthyl-imidazol (Syst. No. 3564)

mit alkoh. Äthylnitrit-Lösung (GABRIEL, POSNER, *B.* **27**, 1039) in Gegenwart von Bariumnitrat (JÄNECKE, *B.* **32**, 1097). — $C_6H_{10}N_2+HCl+AuCl_3$. Schuppen. F: 167° (G., P.), 165—167° (J.). Ziemlich schwer löslich (G., P.). — Pikrat $C_6H_{10}N_2+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 155—158° (G., P.), 155° (J.).

8. ***2.4.5-Trimethyl-imidazol, 2.4.5-Trimethyl-glyoxalin*** $C_6H_{10}N_2$ = $CH_3\cdot C$—N / $CH_3\cdot C\cdot NH$ > $C\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von wäßr. Ammoniak auf Diacetyl (v. PECHMANN, *B.* **21**, 1415). — Bitter schmeckende (FITTIG, DAIMLER, KELLER, *A.* **249**, 206) Nadeln (aus Äther und Ligroin). F: 132,5—133° (v. P.), 130—131° (F., D., K.). Kp: 271° (v. P.). Leicht löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln; die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch (v. P.). Wird von salpetriger Säure nicht angegriffen (v. P.). — $C_6H_{10}N_2+HCl$. Nadeln (aus Alkohol oder Alkohol + Äther) (v. P.). — $CuC_6H_9N_2$ (bei 100°). Niederschlag (F., D., K.). — $AgC_6H_9N_2$ (bei 100°). Niederschlag. Unlöslich in Wasser (F., D., K.).

5. Stammkerne $C_7H_{12}N_2$.

1. ***3(bezw. 5)-Methyl-5(bezw. 3)-propyl-pyrazol*** $C_7H_{12}N_2$ = HC——C·CH_3 / $C_2H_5\cdot CH_2\cdot C\cdot NH\cdot N$ bezw. HC═C·CH_3 / $C_2H_5\cdot CH_2\cdot C:N\cdot NH$. *B.* Bei der Einw. von Hydrazinsulfat auf Butyrylaceton in Gegenwart von Natriumacetat (BOUVEAULT, BONGERT, *Bl.* [3] **27**, 1087). Beim Erhitzen von 3(bezw. 5)-Methyl-5(bezw. 3)-propyl-pyrazol-carbonsäure-(4) über den Schmelzpunkt (BOU., BON., *Bl.* [3] **27**, 1099). — Widerlich riechende, zähe Flüssigkeit. Kp_{20}: 136—137°.

N-Benzoylderivat $C_{14}H_{16}ON_2$ = HC——C·CH_3 / $C_2H_5\cdot CH_2\cdot C\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot N$ oder HC═C·CH_3 / $C_2H_5\cdot CH_2\cdot C:N\cdot N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 3(bezw. 5)-Methyl-5(bezw. 3)-propyl-pyrazol in Gegenwart von Pyridin (BOU., BON., *Bl.* [3] **27**, 1087). — Flüssig.

3(oder 5)-Methyl-5(oder 3)-propyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-amid $C_8H_{13}ON_3$ = HC——C·CH_3 / $C_2H_5\cdot CH_2\cdot C\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot N$ oder HC═C·CH_3 / $C_2H_5\cdot CH_2\cdot C:N\cdot N\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Butyrylaceton und Semicarbazid (BOU., BON., *Bl.* [3] **27**, 1088). — Krystalle. F: 95°. Leicht löslich in neutralen Lösungsmitteln außer Petroläther.

2. ***3.4(bezw. 4.5)-Dimethyl-5(bezw. 3)-äthyl-pyrazol*** $C_7H_{12}N_2$ = $CH_3\cdot C$——C·CH_3 / $C_2H_5\cdot C\cdot NH\cdot N$ bezw. $CH_3\cdot C$═C·CH_3 / $C_2H_5\cdot C:N\cdot NH$.

1-Phenyl-3.4-dimethyl-5-äthyl-pyrazol $C_{13}H_{16}N_2$ = $CH_3\cdot C$——C·CH_3 / $C_2H_5\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, DERSCH, *A.* **462** [1928], 106. — *B.* Bei der Einw. von Phenylhydrazin auf $\beta.\delta$-Dioxo-γ-methyl-hexan in äther. Lösung (BALBIANO, *G.* **23** I, 324). — Gelbes Öl. Kp_{12}: 150° (v. AU., D., *A.* **462**, 126; vgl. B.). Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (B.). — $2C_{13}H_{16}N_2+2HCl+PtCl_4+2H_2O$. Gelbrote Blättchen (aus Salzsäure). Verliert das Krystallwasser bei 100° und schmilzt dann bei 175° (Zers.). Liefert beim Erhitzen im Luftstrom auf 180° Polyoxymethylen und die Verbindung $(C_{12}H_{13}N_2)_2PtCl_2$.

Verbindung $C_{24}H_{26}N_4Cl_2Pt = (C_{12}H_{13}N_2)_2PtCl_2$. *B.* s. o. — Hellgelbes Pulver; liefert beim Erwärmen mit Königswasser auf dem Wasserbad die Verbindung $C_{24}H_{20}N_4Cl_8Pt = (C_{12}H_{10}N_2Cl_3)_2PtCl_2$ (rötlichgelbes Krystallpulver; unlöslich in Wasser und Alkohol) (BALBIANO, *G.* **23** I, 330).

3. ***3.4.4.5-Tetramethyl-pyrazolenin*** $C_7H_{12}N_2$ = $(CH_3)_2C$——C·CH_3 / $CH_3\cdot C:N\cdot N$. *B.* Durch Kondensation von Hydrazinhydrat mit Dimethyl-acetylaceton (KNORR, OETTINGER, *A.* **279**, 236, 247). — Krystalle. F: 50—55°; Kp_{740}: 242—243° (korr.) (K., OE.). — Geht durch Anlagerung und Wiederabspaltung von Methyljodid in 1.3.4.5-Tetramethyl-pyrazol über (KNORR, *B.* **36**, 1274).

4. ***2-Isobutyl-imidazol, 2-Isobutyl-glyoxalin*** $C_7H_{12}N_2$ = HC—N / HC·NH > $C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Glyoxal und Isovaleraldehydammoniak in alkoh. Lösung (RADZISZEWSKI, *B.* **16**, 747). Bei der Einw. von gasförmigem Ammoniak auf Glyoxal

und Isovaleraldehyd in alkoh. Lösung (R., SZUL, *B.* **17**, 1291). Beim Erhitzen von 2-Isobutyl-imidazol-dicarbonsäure-(4.5) auf 300° (MAQUENNE, *A. ch.* [6] **24**, 540). — Nadeln (aus Wasser). F: 120—121° (R.; R., Sz.), 127° (M.). Kp_{748}: 273—274° (R., Sz.). 100 g Wasser lösen bei 19,7° 1,11 g; leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwerer in Benzol, sehr schwer in Äther (R., Sz.). — Liefert beim Bromieren in Äther bei 0° 4.5-Dibrom-2-isobutyl-imidazol (R., Sz.; vgl. LIGHT, PYMAN, *Soc.* **121** [1922], 2628). — $C_7H_{12}N_2 + HCl$. Zerfließliche Krystalle (aus Alkohol). F: 135—136° (R., Sz.). — $C_7H_{12}N_2 + HBr$. Zerfließliche Krystalle (aus Alkohol). F: 100° (R., Sz.). — $2C_7H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Säulen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol (R., Sz.). — Oxalat $2C_7H_{12}N_2 + C_2H_2O_4$. Krystalle (aus Wasser) (R., Sz.). Rhombisch (KREUTZ, *B.* **17**, 1292; *Z. Kr.* **11**, 335). F: 196° (R., Sz.).

1.3 - Dimethyl - 2 - isobutyl - imidazoliumhydroxyd $C_9H_{18}ON_2$ =
$HC \cdot N(CH_3)(OH)$
$HC —— N(CH_3)$ $>C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. — Jodid $C_9H_{17}N_2 \cdot I$. *B.* Aus 2-Isobutyl-imidazol und Methyljodid in Methanol (RADZISZEWSKI, SZUL, *B.* **17**, 1294). Säulen (aus Alkohol). Rhombisch (KREUTZ). F: 169—170°.

1-Äthyl-2-isobutyl-imidazol $C_9H_{16}N_2$ = $HC —— N$
$HC \cdot N(C_2H_5)$ $>C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Isobutyl-imidazol mit Äthylbromid auf dem Wasserbad und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Kalilauge (R., Sz., *B.* **17**, 1294). — Unangenehm riechendes Öl. Kp_{743}: 224—225°. $D^{19,6}$: 0,9291. — $2C_9H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Prismen. Löslich in heißem Wasser.

1-Propyl-2-isobutyl-imidazol $C_{10}H_{18}N_2$ = $HC —— N$
$HC \cdot N(CH_2 \cdot C_2H_5)$ $>C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Neben 1.3-Dipropyl-2-isobutyl-imidazoliumbromid beim Erwärmen von 2-Isobutyl-imidazol mit Propylbromid auf dem Wasserbad; man trennt mittels Äther, in dem 1.3-Dipropyl-2-isobutyl-imidazoliumbromid unlöslich ist (R., Sz., *B.* **17**, 1295). — Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. Kp_{738}: 239—242°. D^{18}: 0,9149. — $2C_{10}H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Säulen (aus Wasser).

1.3 - Dipropyl - 2 - isobutyl - imidazoliumhydroxyd $C_{13}H_{26}ON_2$ =
$HC \cdot N(CH_2 \cdot C_2H_5)(OH)$
$HC —— N(CH_2 \cdot C_2H_5)$ $>C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. — Bromid $C_{13}H_{25}N_2 \cdot Br$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. Säulen (aus Wasser) (R., Sz., *B.* **17**, 1295). Rhombisch (KREUTZ). F: 162—163°. Löslich in Wasser und Alkohol.

1.2-Diisobutyl-imidazol $C_{11}H_{20}N_2$ = $HC —— N$
$HC \cdot N[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]$ $>C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Isobutyl-imidazol und Isobutylbromid (R., Sz., *B.* **17**, 1295). — Flüssigkeit. Kp_{742}: 238° bis 242°. $D^{16,1}$: 0,9048. — $2C_{11}H_{20}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Blättchen. Schwer löslich in Alkohol und Wasser.

1 - Isoamyl - 2 - isobutyl - imidazol $C_{12}H_{22}N_2$ =
$HC —— N$
$HC \cdot N[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]$ $>C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus 2-Isobutyl-imidazol und Isoamylbromid (R., Sz., *B.* **17**, 1296). — Flüssigkeit. Kp_{737}: 261—262°. $D^{14,9}$: 0,9029. Unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit 3%igem Wasserstoffperoxyd N-Isoamyl-oxamid. — $2C_{12}H_{22}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser.

1 - Isoamyl - 5 - chlor - 2 - isobutyl - imidazol $C_{12}H_{21}N_2Cl$ =
$ClC \cdot N[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]$
$HC —— N$ $>C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ [1]. *B.* Aus N.N'-Diisoamyl-oxamid und Phosphorpentachlorid (WALLACH, *A.* **214**, 316). — Gelbliche Flüssigkeit von narkotischem Geruch. Kp: 267—270°. Flüchtig mit Wasserdampf. Fast unlöslich in Wasser. — $2C_{12}H_{21}N_2Cl + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus alkoh. Salzsäure). Schwer löslich in Wasser.

4.5 - Dibrom - 2 - isobutyl - imidazol $C_7H_{10}N_2Br_2$ = $BrC — N$
$BrC \cdot NH$ $>C \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei allmählichem Zusatz von Brom zu einer Lösung von 2-Isobutyl-imidazol in Äther (RADZISZEWSKI, SZUL, *B.* **17**, 1292; vgl. LIGHT, PYMAN, *Soc.* **121** [1922], 2628). — Blättchen (aus Alkohol). F: 157—158° (R., Sz.). — $C_7H_{10}N_2Br_2 + HBr$. Nadeln (aus Alkohol). Schwärzt sich bei 200° und schmilzt bei 216—217° (R., Sz.). Löslich in Alkohol, Äther und Wasser.

---

[1]) So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Abhandlungen von SARASIN, WEGMANN, *Helv.* **7**, 713 und 720.

5. ***4(bezw. 5)-Methyl-5(bezw. 4)-propyl-imidazol, 4(bezw. 5)-Methyl-5(bezw. 4)-propyl-glyoxalin*** $C_7H_{12}N_2 = \begin{array}{l} CH_3\cdot C{-}N \\ C_2H_5\cdot CH_2\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH \end{array}\!\!>\!CH$ bezw. $\begin{array}{l} CH_3\cdot C\cdot NH \\ C_2H_5\cdot CH_2\cdot \overset{\|}{C}{-}N \end{array}\!\!>\!CH$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Methyl-5-propyl-imidazolthion-(2) mit Äthylnitrit-Lösung auf 50—60° (KÜNNE, *B.* **28**, 2042). — $C_7H_{12}N_2 + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Prismen (aus Wasser). F: 138—139°. — Pikrat $C_7H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 151°.

6. Stammkerne $C_8H_{14}N_2$.

1. ***3(bezw. 5)-n-Amyl-pyrazol*** $C_8H_{14}N_2 = \begin{array}{l} HC{-\!-}C\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3 \\ \overset{\|}{H}C\cdot NH\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} HC{=\!=}C\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3 \\ HC{:}N\cdot NH \end{array}$.

3(oder 5)-n-Amyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-amid(?) $C_9H_{15}ON_3 = \begin{array}{l} HC{-\!-}C\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3 \\ \overset{\|}{H}C\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$ (?) oder $\begin{array}{l} HC{=\!=}C\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3 \\ HC{:}N\cdot N\cdot CO\cdot NH_2 \end{array}$ (?). — Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, DANIEL, *J. pr.* [2] **110** [1925], 239. — *B.* Aus Amylpropiolaldehyd (Bd. I, S. 750) und salzsaurem Semicarbazid in 60 vol.-%igem Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat (MOUREU, DELANGE, *C. r.* **138**, 1341; *Bl.* [3] **31**, 1338). — Tafeln (aus 60 vol.-%igem Alkohol). F: 90° (MAQUENNEscher Block).

2. ***3.4(bezw. 4.5)-Dimethyl-5(bezw. 3)-propyl-pyrazol*** $C_8H_{14}N_2 = \begin{array}{l} CH_3\cdot C{-\!-}C\cdot CH_3 \\ C_2H_5\cdot CH_2\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} CH_3\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3 \\ C_2H_5\cdot CH_2\cdot C{:}N\cdot NH \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen einer Lösung von 3.4-Dimethyl-5-propyl-pyrazolenin-carbonsäure-(4)-methylester (Syst. No. 3643) in 20%iger Kalilauge auf dem Wasserbad (BOUVEAULT, BONGERT, *Bl.* [3] **27**, 1105). — Farblose Flüssigkeit, die sich allmählich gelb färbt. Kp_{25}: 148—149°.

3. ***4(bezw. 5)-n-Amyl-imidazol, 4(bezw. 5)-n-Amyl-glyoxalin*** $C_8H_{14}N_2 = \begin{array}{l} CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot C{-}N \\ \overset{\|}{H}C\cdot NH \end{array}\!\!>\!CH$ bezw. $\begin{array}{l} CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot C\cdot NH \\ \overset{\|}{H}C{-}N \end{array}\!\!>\!CH$.

1-Methyl-5-n-amyl-imidazol $C_9H_{16}N_2 = \begin{array}{l} CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot C\cdot N(CH_3) \\ \overset{\|}{H}C{-\!-}N \end{array}\!\!>\!CH$. Zur Konstitution vgl. AKABORI, NUMANO, *B.* **66** [1933], 159. — *B.* Neben anderen Basen bei der Destillation von salpetersaurem Isopilocarpin (Syst. No. 4546) mit Natronkalk (JOWETT, *Soc.* **83**, 447). — Öl. Siedet bei 150—160°; unlöslich in Wasser (J.). — $2C_9H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Bräunliche Krystalle. F: 198° (J.). — Pikrat. Krystalle. F: 134° (J.).

4. ***1.2.3.4.5.6.7.10-Oktahydro-1.8-naphthyridin*** $C_8H_{14}N_2 = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ H_2C{-}N{=}C{-}NH{-}CH_2 \end{array}$. *B.* Bei der Destillation von Bis-[γ-amino-propyl]-essigsäure oder von 3-[γ-Amino-propyl]-piperidon-(2) (REISSERT, *B.* **26**, 2144; *B.* **27**, 980). — Nadeln. F: ca. 67° (unkorr.); Kp_{754}: 248° (korr.); sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in Alkohol, löslich in Äther, schwer löslich in Ligroin (R., *B.* **27**, 982). Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch; zieht begierig Kohlendioxyd an (R., *B.* **27**, 982). — $2C_8H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln (aus verd. Salzsäure). Schmilzt unter Schwärzung bei 227° (unkorr.); löslich in Wasser (R., *B.* **26**, 2144). — Verbindung mit Kohlensäure. Krystalle (aus Chloroform + Ligroin). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwerer in Äther, schwer in Benzol und Ligroin; F: 156° (unkorr.) (R., *B.* **27**, 983). — Pikrat $C_8H_{14}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 208—209° (unkorr.) (R., *B.* **27**, 983).

1-Methyl-1.2.3.4.5.6.7.10-oktahydro-1.8-naphthyridin $C_9H_{16}N_2 = \begin{array}{l} H_2C\cdot CH_2\cdot CH{-}CH_2{-}CH_2 \\ H_2C{-}N{=}C\cdot N(CH_3)\cdot CH_2 \end{array}$. *B.* Beim Kochen von 1.2.3.4.5.6.7.10-Oktahydro-1.8-naphthyridin mit überschüssigem Methyljodid in Methanol (REISSERT, *B.* **27**, 983). — Öl. Löslich in Alkohol. — Pikrat $C_9H_{16}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 209° (unkorr.).

7. Stammkerne $C_9H_{16}N_2$.

1. ***3(bezw. 5)-n-Hexyl-pyrazol*** $C_9H_{16}N_2$ = $\begin{matrix} HC\text{——}C\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3 \\ HC\cdot NH\cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC\text{==}C\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3 \\ HC:N\cdot NH \end{matrix}$

1-Phenyl-5(?)-n-hexyl-pyrazol $C_{15}H_{20}N_2$ = $\begin{matrix} HC\text{==}C\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3 \\ HC:N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (?). *B.* Durch Einw. von Phenylhydrazin auf die Natrium-Verbindung des Önanthoylacetaldehyds (dargestellt aus Methylhexylketon und Ameisensäureester in Gegenwart von Natriumäthylat in kaltem Äther) in kalter essigsaurer Lösung (CLAISEN, STYLOS, *B.* **21**, 1149). — Dickflüssiges Öl. Kp: 318—320°.

3(oder 5)-n-Hexyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-amid(?) $C_{10}H_{17}ON_3$ = $\begin{matrix} HC\text{——}C\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3 \\ HC\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot N \end{matrix}$ (?) oder $\begin{matrix} HC\text{—}C\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3 \\ HC:N\cdot N\cdot CO\cdot NH_2 \end{matrix}$ (?). Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, DANIEL, *J. pr.* [2] **110** [1925], 239. — *B.* Aus Hexylpropiolaldehyd und salzsaurem Semicarbazid in 60 vol.-%igem Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat (MOUREU, DELANGE, *C. r.* **138**, 1341; *Bl.* [3] **31**, 1338). — Tafeln (aus 60 vol.-%igem Alkohol). F: 78—79° (MAQUENNEscher Block) (M., DE.).

2. ***2-n-Hexyl-imidazol, 2-n-Hexyl-glyoxalin*** $C_9H_{16}N_2$ = $\begin{matrix} HC\text{—}N \\ HC\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!C\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Aus Önanthol-Ammoniak und Glyoxal in alkoh. Lösung (RADZISZEWSKI, *B.* **16**, 748). Beim Sättigen eines Gemisches aus Glyoxal und Önanthaldehyd mit gasförmigem Ammoniak (KARCZ, *M.* **8**, 218). Bei der Destillation von 2-n-Hexyl-imidazol-dicarbonsäure-(4.5) (MAQUENNE, *A. ch.* [6] **24**, 541). — Krystalle (aus Ligroin). F: 50° bis 51° (K.), 45—46° (M.). Kp_{732}: 294—296°; leicht löslich in Methanol, Alkohol, Benzol und Äther, unlöslich in Wasser (K.). — Salze: K. — $2C_9H_{16}N_2+2HCl+PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — $2C_9H_{16}N_2+2HBr+PtCl_4$. Purpurrotes Krystallpulver. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Äther. — Oxalat $2C_9H_{16}N_2+C_2H_2O_4$. Krystalle. F: 121°.

1-Methyl-2-n-hexyl-imidazol $C_{10}H_{18}N_2$ = $\begin{matrix} HC\text{——}N \\ HC\cdot N(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!C\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2-n-Hexyl-imidazol mit der berechneten Menge Methyljodid in Methanol (KARCZ, *M.* **8**, 221). — Öl von unangenehmem Geruch. Kp_{752}: 261—263°. $D^{18.5}$: 0,9282. Löslich in Methanol, Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — $2C_{10}H_{18}N_2+2HCl+PtCl_4$. Gelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

1.3-Dimethyl-2-n-hexyl-imidazoliumhydroxyd $C_{11}H_{22}ON_2$ = $\begin{matrix} HC\cdot N(CH_3)(OH) \\ HC\text{——}N(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!C\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. — Jodid $C_{11}H_{21}N_2\cdot I$. *B.* Aus 1-Methyl-2-n-hexyl-imidazol und Methyljodid (KARCZ, *M.* **8**, 221). Krystalle. F: 123—124°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

1-Äthyl-2-n-hexyl-imidazol $C_{11}H_{20}N_2$ = $\begin{matrix} HC\text{——}N \\ HC\cdot N(C_2H_5) \end{matrix}\!\!>\!C\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2-n-Hexyl-imidazol mit Äthylbromid in Alkohol (KARCZ, *M.* **8**, 222). — Öl. Kp_{749}: 270—272°. $D^{16.5}$: 0,9210. — $2C_{11}H_{20}N_2+2HCl+PtCl_4$. Gelbe Blättchen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

1-Propyl-2-n-hexyl-imidazol $C_{12}H_{22}N_2$ = $\begin{matrix} HC\text{——}N \\ HC\cdot N(CH_2\cdot C_2H_5) \end{matrix}\!\!>\!C\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2-n-Hexyl-imidazol mit Propylbromid (KARCZ, *M.* **8**, 222). — Öl. Kp_{735}: 285° bis 286°. D^{17}: 0,9192. — $2C_{12}H_{22}N_2+2HCl+PtCl_4$. Gelbe Tafeln. Leicht löslich in Alkohol und Äther, viel schwieriger in Wasser.

3. ***4(bezw. 5)-Methyl-5(bezw. 4)-n-amyl-imidazol, 4(bezw. 5)-Methyl-5(bezw. 4)-n-amyl-glyoxalin*** $C_9H_{16}N_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C\text{—}N \\ CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot C\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!CH$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot C\cdot NH \\ CH_3\cdot[CH_2]_4\cdot C\text{—}N \end{matrix}\!\!>\!CH$. *B.* Das Nitrat entsteht beim Lösen von 4-Methyl-5-n-amyl-imidazolthion-(2) in heißer 10%iger Salpetersäure (BEHR-BREGOWSKI, *B.* **30**, 1517). —

$C_9H_{16}N_2+HCl+AuCl_3$. Goldgelbe Würfel (aus Alkohol). F: 137—138°. — $2C_9H_{16}N_2+2HCl+PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 181—183° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

4. *4(bezw. 5)-Methyl-5(bezw. 4)-isoamyl-imidazol, 4(bezw. 5)-Methyl-5(bezw. 4)-isoamyl-glyoxalin* $C_9H_{16}N_2$ = $CH_3\cdot C{-}N{\geqslant}CH$ / $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot NH$ bezw. $CH_3\cdot C\cdot NH$ / $(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C{-}N{\geqslant}CH$. *B.* Das Nitrat entsteht beim Erwärmen von 4-Methyl-5-isoamyl-imidazolthion-(2) mit 10%iger Salpetersäure (BEHR-BREGOWSKI, *B.* **30**, 1520). — $C_9H_{16}N_2+HNO_3$. Säulen (aus Alkohol). F: 131—132°. — $C_9H_{16}N_2+HCl+AuCl_3$. Goldgelbe Blättchen. F: 156°. — $2C_9H_{16}N_2+2HCl+PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver. Schmilzt unter Aufschäumen bei 191—192°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

5. *2.4.5-Triäthyl-imidazol, 2.4.5-Triäthyl-glyoxalin* $C_9H_{16}N_2$ = $C_2H_5\cdot C{-}N{\geqslant}C\cdot C_2H_5$ / $C_2H_5\cdot C\cdot NH$. *B.* Beim Behandeln von 2.4.6-Tris-[α.α-dichlor-äthyl]-triazin-(1.3.5) (Syst. No. 3799) (OTTO, VOIGT, *J. pr.* [2] **36**, 94) oder von 2.4.6-Triäthyl-triazin-(1.3.5) (TROEGER, *J. pr.* [2] **50**, 451) mit Zink in warmer alkoholisch-essigsaurer Lösung. Neben 2.4.6-Triäthyl-triazin-(1.3.5) beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von 2.4.6-Tris-[α.α-dichlor-äthyl]-triazin-(1.3.5) mit Zinkstaub auf dem Wasserbad (TR.). — Nadeln oder Tafeln (aus Petroläther). Schmeckt bitter (O., V.). F: 111° (O., V.), 112—113° (TR.). Kp: 268—270° (TR.), ca. 273° (O., V.). Nicht flüchtig mit Wasserdampf; leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwerer in Petroläther, noch schwerer in Wasser (O., V.). Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch (O., V.). — $C_9H_{16}N_2+HCl$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (O., V.). — $2C_9H_{16}N_2+AgNO_3$. *B.* Beim Neutralisieren einer mit Silbernitrat versetzten Lösung der Base in Salpetersäure mit Ammoniak (TR.). Käsiger Niederschlag. F: 122° (TR.). — $2C_9H_{16}N_2+3AgNO_3$. *B.* Aus dem vorangehenden Salz und Silbernitrat in verd. Salpetersäure (TR.). Käsiger Niederschlag. Bräunt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (TR.). — $C_9H_{16}N_2+HCl+AuCl_3$. Goldglänzende Nadeln (aus Wasser). F: 162—165°; leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser (TR.). — $2C_9H_{16}N_2+2HCl+PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle (aus Alkohol oder Wasser) (O., V.). — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: ca. 130° (TR.).

8. Stammkerne $C_{10}H_{18}N_2$.

1. *Stammkern* $C_{10}H_{18}N_2$ = $H_2C\cdot CH_2\cdot CH{-}CH\cdot CH_2\cdot CH_2$ / $H_2C\cdot NH\cdot CH{-}CH\cdot NH\cdot CH_2$. Diese Konstitution wurde früher dem Dipiperidein (Bd. XX, S. 134) zugeschrieben.

2. *Stammkern* $C_{10}H_{18}N_2$. Über eine Verbindung $C_{10}H_{18}N_2$, die bei der Elektrolyse von N-Nitroso-piperidin in schwefelsaurer Lösung an einer Platinanode gewonnen wird, s. Bd. XX, S. 84.

9. Tetrahydrodesoxycytisin $C_{11}H_{20}N_2$,

s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. SPÄTH, GALINOVSKY, *B.* **66** [1933], 1339. — *B.* Durch elektrolytische Reduktion von Cytisin (Syst. No. 3567) in schwefelsaurer Lösung an Bleikathoden (FREUND, HORKHEIMER, *B.* **39**, 818). — Schweres Öl von eigenartigem Geruch. Kp: 270°; flüchtig mit Wasserdampf; leicht löslich in Wasser und Äther; zieht sehr leicht Kohlensäure aus der Luft an (F., H.). — Liefert beim Behandeln mit Nitrit und Salzsäure, wie auch beim Kochen mit Salpetersäure ein N-Nitrosoderivat (F., H.). Beim Behandeln mit überschüssigem Methyljodid erhält man N-Methyl-tetrahydrodesoxycytisin (F., H.). — $C_{11}H_{20}N_2+2HCl$. Krystalle (aus Alkohol oder Alkohol + Äther). F: 282°; $[\alpha]_D$: —10,2°; sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther (F., H.). — $C_{11}H_{20}N_2+2HCl+PtCl_4$. Prismen (aus Alkohol oder Salzsäure). F: 235° (F., H.).

$H_2C\cdot CH_2\cdot CH{-}CH{-}CH_2$ / $H_2C\cdot CH_2\cdot N$ CH_2 NH / $H_2C{-}CH{-}CH_2$

Verbindung $C_{11}H_{17}N_2Br$. *B.* Das Hydrobromid entsteht durch Behandeln einer essigsauren Lösung des Tetrahydrodesoxycytisin-hydrochlorids mit überschüssigem Brom und Erwärmen des erhaltenen Perbromids mit Alkohol (F., H., *B.* **39**, 825). — $C_{11}H_{17}N_2Br+2HBr$. Nadeln. Zersetzt sich bei 206°. Löslich in Wasser und Alkohol. Verändert sich beim Erwärmen mit Wasser.

N-Methyl-tetrahydrodesoxycytisin $C_{12}H_{22}N_2 = NC_{11}H_{19}N\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Zufügen von überschüssigem Methyljodid zur äther. Lösung von Tetrahydrodesoxycytisin (FREUND, HORKHEIMER, *B.* **39**, 821). — Öl; flüchtig mit Wasserdampf. — $C_{12}H_{22}N_2+HI$ (bei 110°). Tafeln (aus Alkohol). F: 205—206°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Hydroxymethylat $C_{13}H_{26}ON_2$ = $NC_{11}H_{19}N(CH_3)_2 \cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{25}N_2 \cdot I$. *B.* Aus N-Methyl-tetrahydrodesoxycytisin beim Behandeln mit überschüssigem Methyljodid (F., H., *B.* **39**, 822). Blätter (aus Wasser), Tafeln (aus Alkohol). F: 283°. Leicht löslich in verd. Salzsäure. Läßt sich durch Behandeln mit Silberoxyd und dann mit Ätzkali zu des-N.N-Dimethyl-tetrahydrodesoxycytisin aufspalten.

des-N.N-Dimethyl-tetrahydrodesoxycytisin $C_{13}H_{24}N_2$ = $NC_{11}H_{18}N(CH_3)_2$. *B.* Durch Behandeln von N-Methyl-tetrahydrodesoxycytisin-jodmethylat mit Silberoxyd und Kochen des entstandenen Ammoniumhydroxyds mit Ätzkali (F., H., *B.* **39**, 823). — Hellgelbes Öl. Kp: 266—268°. Die in Wasser leicht löslichen Salze krystallisieren nicht. Vereinigt sich mit 1 und 2 Mol Methyljodid.

Hydroxymethylat $C_{14}H_{28}ON_2$ = $(HO)(CH_3)NC_{11}H_{18}N(CH_3)_2$. — Jodid $C_{14}H_{27}N_2 \cdot I$. *B.* Beim Behandeln von des-N.N-Dimethyl-tetrahydrodesoxycytisin mit 1 Mol Methyljodid in Äther, neben anderen Produkten (F., H., *B.* **39**, 824). Tafeln (aus Alkohol). F: 240—241°. Leicht löslich in Alkohol. Vereinigt sich mit 1 Mol Methyljodid.

Bis-hydroxymethylat $C_{15}H_{32}O_2N_2$ = $(HO)(CH_3)NC_{11}H_{18}N(CH_3)_3 \cdot OH$. — Dijodid $C_{15}H_{30}N_2I_2$. *B.* Beim Behandeln von des-N.N-Dimethyl-tetrahydrodesoxycytisin mit überschüssigem Methyljodid in Äther (F., H., *B.* **39**, 824). Krystalle (aus siedendem Alkohol + wenig Wasser). F: 293° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. Entwickelt beim Kochen mit Alkalien Trimethylamin.

Tetrahydrodesoxycytisin-N-thiocarbonsäureanilid $C_{18}H_{25}N_3S$ = $NC_{11}H_{19}N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$. *B.* Aus Tetrahydrodesoxycytisin und Phenylsenföl (F., H., *B.* **39**, 821). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108°.

N-Nitroso-tetrahydrodesoxycytisin $C_{11}H_{19}ON_3$ = $NC_{11}H_{19}N \cdot NO$. *B.* Aus salzsaurem Tetrahydrodesoxycytisin beim Behandeln mit Natriumnitrit und Salzsäure oder beim Kochen mit konz. Salpetersäure (F., H., *B.* **39**, 820). — Nadeln (aus Alkohol). F: 150°. — Spaltet beim Eindampfen mit alkoh. Salzsäure die Nitrosogruppe wieder ab.

D. Stammkerne $C_nH_{2n-4}N_2$.

1. Stammkerne $C_4H_4N_2$.

1. *Pyridazin* $C_4H_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Chlor-pyridazin beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor (GABRIEL, *B.* **42**, 658). Bei der Destillation von Pyridazin-carbonsäure-(3) (G., COLMAN, *B.* **32**, 408). Beim Erhitzen von Pyridazin-dicarbonsäure-(4.5) mit 5%iger Salzsäure auf 200° (TÄUBER, *B.* **28**, 454). Aus dem Monoacetat der Enolform des Nitrosuccindialdehyds (Bd. II, S. 157) durch Einw. von Hydrazinhydrat in Methanol (MARQUIS, *C. r.* **136**, 369; *A. ch.* [8] **4**, 244). — F: —8° (T.; M.). Kp_{760}: 208° (korr.) (T.); $Kp_{755,5}$: 205° (korr.) (M.); $Kp_{752,5}$: 206—206,2° (korr.) (G., C.). D_{15}^{15}: 1,1108 (M.); $D_4^{23,5}$: 1,1035 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 388); $D_{14,5}^{14,1}$: 1,1108 (G., C.). n_D^{19}: 1,5189 (M.); $n_\alpha^{23,5}$: 1,5184; $n_D^{23,5}$: 1,5231; $n_\beta^{23,5}$: 1,5354; $n_\gamma^{23,5}$: 1,5464 (B.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Benzol und Äther, unlöslich in Petroläther (T.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol geringe Mengen Tetramethylendiamin (M.). — $C_4H_4N_2 + AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: ca. 110° (Zers.) (T.; vgl. G., C.), 170° (Zers.) (M.). Fast unlöslich in kaltem Wasser (T.). — $2C_4H_4N_2 + PtCl_4$. Hellgelbe Krystalle. Unlöslich in Wasser und in konz. Salzsäure (M.). — $2C_4H_4N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Prismen. Zersetzt sich bei 218°; löslich in Wasser (M.). Geht beim Eindampfen der wäßr. Lösung in das vorangehende Salz über (M.). — Pikrat $C_4H_4N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 169° (Zers.; MAQUENNEscher Block) (M.); zersetzt sich bei 170—175° unter Dunkelfärbung (G., C.).

3-Chlor-pyridazin $C_4H_3N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Pyridazon-(3) (Syst. No. 3565) mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (GABRIEL, *B.* **42**, 657). — Nadeln und Blättchen (aus Petroläther). F: 35°. — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor Pyridazin.

2. *Pyrimidin* $C_4H_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2.4.6-Trichlor-pyrimidin (GABRIEL, *B.* **33**, 3667) und von Tetrachlorpyrimidin (EMERY, *B.* **34**, 4180) mit Zinkstaub und siedendem Wasser. Durch Erhitzen von Pyrimidin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3644) über den Schmelzpunkt (G., COLMAN, *B.* **32**, 1537). — Durchdringend narkotisch riechende Krystallmasse. F: 20—22° (G., C.), ca. 21° (E.). Kp_{762}: 123,5—124° (korr.) (G., C.). Sehr leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion (G., C.). — $C_4H_4N_2 + AuCl_3$. Nadeln. F: 226° (G., C.; E.). — $C_4H_4N_2 + HgCl_2$. Nadeln (G., C.). — Pikrat $C_4H_4N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 156° (G., C.; E.).

2.4-Dichlor-pyrimidin $C_4H_2N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von Uracil (Syst. No. 3588) mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 140° (GABRIEL, *B.* **33**, 1690). Aus 2-Thio-uracil (Syst. No. 3588) und Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (JOHNSON, MENGE, *J. biol. Chem.* **2**, 114; *C.* **1906** II, 1508). — Nadeln oder Rhomboeder (aus Petroläther). F: 61° (G.), 63° (J., M.). Kp_{773}: 208,5° bis 209,5° (korr.) (G.); Kp_{760}: 198°; Kp_{23}: 101° (J., M.). An der Luft flüchtig (G.). Löslich in Alkohol, Benzol und Äther (J., M.). — Gibt beim Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor 4-Oxy-pyrimidin (Syst. No. 3565) (WHEELER, *J. biol. Chem.* **3**, 288; *C.* **1907** II, 1529). Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 100° 4-Chlor-2-amino-pyrimidin und 2-Chlor-4-amino-pyrimidin (Syst. No. 3565) (G.). Gibt mit Kaliumhydrosulfid in heißem Wasser Dithiouracil (Syst. No. 3588) (WH., LIDDLE, *Am.* **40**, 557). — Der Dampf greift die Augen an (J., M.).

2.4.6-Trichlor-pyrimidin $C_4HN_2Cl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von Barbitursäure (Syst. No. 3615) mit Phosphoroxychlorid unter Schütteln auf 130—140° (GABRIEL, *B.* **33**, 3667; G., COLMAN, *B.* **37**, 3657). Durch Erwärmen eines Gemisches von Malonsäure, Harnstoff und Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (G., C.). — Krystalle. F: 21° (korr.); Kp_{755}: 213°; mit Wasserdampf flüchtig; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (G.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und siedendem Wasser Pyrimidin (G., *B.* **33**, 3667). Liefert mit alkoh. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° 4.6-Dichlor-2-amino-pyrimidin (Syst. No. 3565) und 2.6-Dichlor-4-amino-pyrimidin (Syst. No. 3565), bei 160° 6-Chlor-2.4-diamino-pyrimidin (Syst. No. 3588), oberhalb 200° 2.4.6-Triamino-pyrimidin (Syst. No. 3615) (G., *B.* **34**, 3363; BÜTTNER, *B.* **36**, 2227). Gibt mit Kaliumhydrosulfid in Alkohol Trithiobarbitursäure (Syst. No. 3615) (B., *B.* **36**, 2234). Liefert mit ca. 1 Mol Natriummethylat-Lösung in der Kälte 2.6-Dichlor-4-methoxy-pyrimidin (Syst. No. 3507) (B., *B.* **36**, 2234; vgl. G., C., *B.* **36**, 3381), mit überschüssiger Natriummethylat-Lösung im Rohr bei 100° 2.4.6-Trimethoxy-pyrimidin (Syst. No. 3553) (B., *B.* **36**, 2234). — Der Dampf greift die Augen heftig an (G., *B.* **33**, 3667).

Tetrachlorpyrimidin $C_4N_2Cl_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von Alloxan (Syst. No. 3627) mit 6 Tln. Phosphorpentachlorid und 4 Tln. Phosphoroxychlorid im Rohr auf 120—130° (CIAMICIAN, MAGNAGHI, *G.* **16**, 174; *B.* **18**, 3445). Durch Erhitzen von Dialursäure (Syst. No. 3637) mit 4 Mol Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid auf 100—120° (EMERY, *B.* **34**, 4178). — Campherartig riechende Blättchen (aus Methanol oder verd. Alkohol). F: 67—68° (C., M.), 70° (E.). Mit Wasserdampf flüchtig (C., M.; E.). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol (E.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und siedendem Wasser Pyrimidin (E.). Liefert mit Natriumjodid in siedendem Alkohol Dichlor-dijod-pyrimidin und Trichlor-jod-pyrimidin (E.).

2.4-Dichlor-5-brom-pyrimidin $C_4HN_2Cl_2Br$, Formel I. *B.* Durch Erwärmen von 5-Brom-uracil (Syst. No. 3588) mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (WHEELER, BRISTOL, *Am.* **33**, 443). — Erstarrt im Eis-Kochsalz-Gemisch krystallinisch. F: —3° bis —2°. Kp_{17-18}: 119° bis 120°. — Gibt beim Mischen mit Anilin 5-Brom-2.4-dianilino-pyrimidin (Syst. No. 3588).

Tetrabrompyrimidin $C_4N_2Br_4$, Formel II. *B.* Durch Behandlung von Dialursäure (Syst. No. 3637) mit Phosphorpentabromid in Gegenwart von etwas Phosphoroxychlorid (EMERY, *B.* **34**, 4180). — Krystalle. F: 165—166°. Flüchtig mit Wasserdampf. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Trichlor-jod-pyrimidin $C_4N_2Cl_3I$. *B.* Neben Dichlor-dijod-pyrimidin (s. u.) aus Tetrachlorpyrimidin und Natriumjodid in Alkohol bei Siedetemperatur oder besser bei 100° unter Druck (EMERY, *B.* **34**, 4179). — Gelbliche Krystallaggregate (aus Methanol). F: 93° bis 94°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Dichlor-dijod-pyrimidin $C_4N_2Cl_2I_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Methanol). F: 159° (EMERY, *B.* **34**, 4179). Leicht löslich in Äther.

2.4-Dichlor-5-nitro-pyrimidin $C_4HO_2N_3Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 5-Nitro-uracil (Syst. No. 3588) mit Phosphoroxychlorid und etwas konz. Salzsäure im Rohr unter Schütteln auf 185° (ISAY, *B.* **39**, 252). — Blättchen (aus Alkohol). F: 29,3°. Kp_{23}: 153—155°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Äther und Petroläther. — Gibt mit alkoh. Ammoniak in der Kälte 2-Chlor-5-nitro-4-amino-pyrimidin (Syst. No. 3565), im Rohr bei 100° 5-Nitro-2.4-diamino-pyrimidin (Syst. No. 3588). — Der Dampf riecht stechend und greift die Augen heftig an.

3. ***Pyrazin*** $C_4H_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Glykose mit 25%igem wäßrigem Ammoniak auf 100° (BRANDES, STOEHR, *J. pr.* [2] **54**, 486, 489). Durch Oxydation von Aminoacetaldehyd mit Quecksilberchlorid und Natronlauge (GABRIEL, PINKUS, *B.* **26**, 2207; vgl. NEUBERG, KANSKY, *B.* **41**, 960; *Bio. Z.* **20**, 451). Aus Aminoacetal beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure auf 110—190° oder beim Erhitzen des Quecksilberchlorid- oder Platinchlorid-Doppelsalzes mit Salzsäure (WOLFF, *B.* **21**, 1483; **26**, 1831, 1832). Bildung aus Diacetalylamin s. u. Bei der Destillation eines Gemischs von Piperazin oder Piperazinhydrochlorid mit Kalk und Zinkstaub (STOEHR, *J. pr.* [2] **47**, 451). Beim Erhitzen von Pyrazin-dicarbonsäure-(2.3) mit Eisessig im Rohr auf 180° (G., SONN, *B.* **40**, 4852). Aus Pyrazin-dicarbonsäure-(2.5) bei langsamer Destillation (W., *B.* **26**, 723) oder beim Erhitzen mit Eisessig auf ca. 200° (ST., *J. pr.* [2] **49**, 396; **51**, 452). Aus 2.6-Dioxy-morpholin (Syst. No. 4243) durch Einw. von 1 Mol Hydrazin oder Hydroxylamin in salzsaurer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (W., MARBURG, *A.* **363**, 215, 216). Beim Erhitzen von „Morpholylsemicarbazid" (s. bei 2.6-Dioxy-morpholin, Syst. No. 4243) mit 20%iger Salzsäure (W., M., *A.* **363**, 214). — Findet sich in geringer Menge im Harn von Kaninchen, an die Aminoacetaldehyd verfüttert wurde (KIKKOJI, NEUBERG, *Bio. Z.* **20**, 464). — *Darst.* Man trägt 25 g Diacetalylamin (Bd. IV, S. 311) in 75 g auf 0° abgekühlte konzentrierte Salzsäure ein, verdampft im Vakuum die Hälfte der Flüssigkeit und füllt mit Wasser auf das ursprüngliche Volumen auf; dann setzt man 7,2 g Hydroxylaminhydrochlorid zu, erwärmt nach 2 Tagen 15 Min. auf 60—80°, macht mit konz. Kalilauge alkalisch und destilliert. Aus dem Destillat scheidet man das Pyrazin durch Zusatz von Kaliumhydroxyd ab, nimmt mit wenig alkoholfreiem Äther auf, trocknet mit Kaliumcarbonat und verdampft den Äther vorsichtig. Ausbeute 78% der Theorie (W., M., *A.* **363**, 217).

Prismen (aus Wasser), Tafeln (aus Äther). F: 47° (STOEHR, *J. pr.* [2] **51**, 454), 54° (WOLFF, MARBURG, *A.* **363**, 218). Erstarrungspunkt: 52—53° (W., M.). $Kp_{768,4}$: 118° (korr.) (ST., *J. pr.* [2] **51**, 452); Kp_{755}: 115,5—115,8° (W., M.). Flüchtig mit Wasserdampf (ST., *J. pr.* [2] **51**, 455) und mit Ätherdampf (W., M.). $D_4^{60,9}$: 1,0311; $D_4^{66,1}$: 1,0254 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 388). $n_\alpha^{60,9}$: 1,4904; $n_D^{60,9}$: 1,4953; $n_\gamma^{60,9}$: 1,5204 (B.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (ST., *J. pr.* [2] **51**, 454, 455). Dichte und Brechungsindices einer alkoh. Lösung: BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 405. — Entfärbt Permanganat-Lösung in der Kälte (ST., *J. pr.* [2] **51**, 455). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Piperazin (W., *B.* **26**, 724). Gibt mit Brom ein unbeständiges Additionsprodukt (ST., *J. pr.* [2] **51**, 455).

$C_4H_4N_2 + HCl$. Hygroskopische Prismen (aus Alkohol). Sublimiert beim Erhitzen, ohne zu schmelzen; verflüchtigt sich langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur (WOLFF, *B.* **26**, 723; STOEHR, *J. pr.* [2] **51**, 456). Sehr leicht löslich in Wasser mit saurer Reaktion, schwer in Alkohol, Benzol und Äther (ST.). — $C_4H_4N_2 + H_2SO_4$. Hygroskopische, blättrige Krystalle. F: 136—137°; sehr leicht löslich in Wasser mit saurer Reaktion (ST., *J. pr.* [2] **51**, 457). — $C_4H_4N_2 + HNO_3$. Tafeln (aus Alkohol). F: ca. 150° (Zers.); sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol (ST., *J. pr.* [2] **51**, 456). — $C_4H_4N_2 + CuSO_4 + 5H_2O$. Blaue Prismen. Sehr schwer löslich in Wasser (ST., *J. pr.* [2] **51**, 460). Gibt bei mehrtägigem Aufbewahren oder beim Erhitzen auf 100° $4H_2O$ ab (ST.). — $C_4H_4N_2 + AgNO_3$. Blätter oder Prismen (aus Wasser). F: ca. 253° (Zers.) (ST., *J. pr.* [2] **51**, 459), 257° (W., *B.* **26**, 724). Schwer löslich in kaltem Wasser (ST.). — $C_4H_4N_2 + AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln oder goldgelbe Blättchen (aus Wasser). F: 202—203° (ST., *J. pr.* [2] **48**, 21; **51**, 460), 212—214° (W., MARBURG, *A.* **363**, 216, 217). — $C_4H_4N_2 + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Blätter (aus Salzsäure). F: 245° (Zers.) (ST., *J. pr.* [2] **47**, 453; **48**, 21; **51**, 460), 247° (Zers.) (W., M.). Geht beim Umkrystallisieren aus Wasser in das vorangehende Salz über (ST.; W., M.). — $C_4H_4N_2 + ZnCl_2$. Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser und heißem Alkohol, leicht in Salzsäure (ST., *J. pr.* [2] **51**, 457). — $C_4H_4N_2 + HgCl_2$. Krystalle (aus Wasser oder Salzsäure). Monoklin prismatisch (FOCK, *J. pr.* [2] **51**, 458; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 834). F: 273° (Zers.) (ST., *J. pr.* [2] **51**, 459), 270° (Zers.) (W., M.). Sehr schwer löslich in Wasser und in verd. Salzsäure (ST.). — $2C_4H_4N_2 + HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Krystalle (ST., *J. pr.* [2] **51**, 461). — $C_4H_4N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe bis rotgelbe Prismen (aus konz. Salzsäure) (ST., *J. pr.* [2] **51**, 461). Wird durch Wasser zersetzt (ST.). — Pikrat $C_4H_4N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 157° (W., *B.* **26**, 724), 156° (ST., *J. pr.* [2] **51**, 457). Schwer löslich in kaltem Wasser (ST.).

Pyrazin-mono-hydroxymethylat $C_5H_8ON_2 = NC_4H_4N(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Pyrazin und Methyljodid bei gewöhnlicher Temperatur (STOEHR, *J. pr.* [2] **49**, 402; **51**, 462). — Jodid $C_5H_7N_2\cdot I$. Gelbe Blätter (aus Alkohol), Tafeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. — $C_5H_7N_2\cdot Cl + 6HgCl_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 217—218° (Zers.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. — $2C_5H_7N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Rotgelbe Prismen. — $C_5H_7N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln oder Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser.

2. Stammkerne $C_5H_6N_2$.

1. ***3-Methyl-pyridazin*** $C_5H_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 6-Chlor-3-methyl-pyridazin (s. u.) mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor (POPPENBERG, *B.* **34**, 3265). — Öl. $Kp_{760,5}$: 214,5° (korr.). Schwer flüchtig mit Wasserdampf. D_{4}^{23}: 1,0486. Sehr hygroskopisch. Löst sich in Wasser unter starker Wärmeentwicklung mit neutraler Reaktion; sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Färbt sich beim Aufbewahren braun. Gibt beim Erhitzen mit Benzaldehyd auf 130—140° 3-Styryl-pyridazin. Liefert bei der Kondensation mit Phthalsäureanhydrid bei 210° die Verbindung $C_{13}H_8O_2N_2$ (s. u.). — Pikrat $C_5H_6N_2+C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 143—144°.

Verbindung $C_{13}H_8O_2N_2$, Formel I oder II („Methylpyridazinphthalon"). *B.* Durch Erhitzen von 3-Methylpyridazin mit Phthalsäureanhydrid auf 210° in Kohlendioxyd-Atmosphäre (POPPENBERG, *B.* **34**, 3266). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 278°.

I. $\cdot CH:C<^{C_6H_4}_{O}>CO$ II. $\cdot CH<^{CO}_{CO}>C_6H_4$

6-Chlor-3-methyl-pyridazin $C_5H_5N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Methyl-pyridazon-(6) (Syst. No. 3565) und Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (POPPENBERG, *B.* **34**, 3265). — Nadeln (aus Ligroin). F: 59°. Leicht löslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin.

2. ***2-Methyl-pyrimidin*** $C_5H_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4-Chlor-2-methyl-pyrimidin mit Zinkstaub und siedendem Wasser (GABRIEL, *B.* **37**, 3642). — Öl. F: —4° bis —5°. Kp_{758}: 138° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion. — Hydrochlorid. Nadeln oder Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — Chloroaurat. Nadeln. F: 124°. — Chloroplatinat. Gelbe Stäbchen. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 106—107°.

4-Chlor-2-methyl-pyrimidin $C_5H_5N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 4-Oxy-2-methyl-pyrimidin (Syst. No. 3565) mit Phosphoroxychlorid (GABRIEL, *B.* **37**, 3641). — Rhomben (aus Petroläther). F: 59—60°. Kp_{758}: 168°. Verflüchtigt sich rasch an der Luft. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und siedendem Wasser 2-Methyl-pyrimidin. Liefert mit alkoh. Ammoniak im Rohr bei 100° 4-Amino-2-methyl-pyrimidin (Syst. No. 3565). — $C_5H_5N_2Cl+HCl$. Krystallmasse. Verflüchtigt sich rasch bei 180°, ohne zu schmelzen, langsam auch bei gewöhnlicher Temperatur. Leicht löslich in Wasser.

3. ***4-Methyl-pyrimidin*** $C_5H_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2.6-Dichlor-4-methyl-pyrimidin mit Zinkstaub und siedendem Wasser (GABRIEL, COLMAN, *B.* **32**, 1534). — Narkotisch riechendes Öl. Erstarrt nicht bei —15°; Kp_{762}: 141,5—142° (korr.); D_{4}^{15}: 1,031; leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion (G., C., *B.* **32**, 1535). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in siedendem Wasser Pyrimidin-carbonsäure-(4) (G., C., *B.* **32**, 1536). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und siedendem absolutem Alkohol 1.3-Diamino-butan (BYK, *B.* **36**, 1924). Gibt bei der Einw. von konz. Salpetersäure unter Kühlung Di-[pyrimidyl-(4)]-furoxan (Syst. No. 4719) (G., C., *B.* **32**, 2934; **35**, 1570). Liefert bei der Kondensation mit Benzaldehyd in Gegenwart von Zinkchlorid bei 150° 4-Styryl-pyrimidin (G., C., *B.* **36**, 3383). — $C_5H_6N_2+AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: ca. 115° (Zers.) bei langsamem Erhitzen (G., C., *B.* **32**, 1535). — $C_5H_6N_2+2HgCl_2$. Nadeln. F: 198° (G., C., *B.* **32**, 1536). — Pikrat $C_5H_6N_2+C_6H_3O_7N_3$. Plättchen oder Nadeln. F: 131° bis 134°; ziemlich schwer löslich in Wasser (G., C., *B.* **32**, 1536).

6-Chlor-4-methyl-pyrimidin $C_5H_5N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Hydrojodid des 6-Oxy-4-methyl-pyrimidins (Syst. No. 3565) beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (GABRIEL, COLMAN, *B.* **32**, 2931). — Stechend riechende Krystalle. F: 38—39,5°. Kp_{758}: 173—174°. Verflüchtigt sich allmählich an der Luft. Leicht löslich in Säuren. — Gibt mit Kaliumhydrosulfid in Alkohol bei 100° 6-Mercapto-4-methyl-pyrimidin (Syst. No. 3565). Liefert mit alkoh. Ammoniak im Rohr bei 100° 6-Amino-4-methyl-pyrimidin (Syst. No. 3565); reagiert analog mit Anilin.

2.6-Dichlor-4-methyl-pyrimidin $C_5H_4N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 4-Methyl-uracil (Syst. No. 3588) mit Phosphoroxychlorid (GABRIEL, COLMAN, *B.* **32**, 1533). — Nadeln (aus Ligroin). F: 46—47°; Kp: 219° (unkorr.); mit Wasserdampf flüchtig; leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Alkohol, schwerer in Ligroin, schwer in Wasser; riecht ähnlich wie Acetamid; der Dampf reizt zu Tränen und zum Niesen (G., C., *B.* **32**, 1533). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und siedendem Wasser 4-Methyl-pyrimidin (G., C., *B.* **32**, 1534). Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor

6-Oxy-4-methyl-pyrimidin (Syst. No. 3565), beim Schütteln mit rauchender Jodwasserstoffsäure 6-Jod-4-methyl-pyrimidin (G., C., *B.* **32**, 1533, 2930, 2934). Liefert mit Kaliumhydrosulfid in Alkohol bei 100° 2.6-Dimercapto-4-methyl-pyrimidin (Syst. No. 3588) (G., C., *B.* **32**, 2922). Gibt mit alkoh. Ammoniak im Rohr bei 100° 6-Chlor-2-amino-4-methyl-pyrimidin (Syst. No. 3565), 2-Chlor-6-amino-4-methyl-pyrimidin (Syst. No. 3565), bei 160° 2.6-Diamino-4-methyl-pyrimidin (Syst. No. 3588) (G., C., *B.* **32**, 2922; **34**, 1253).

2.5.6-Trichlor-4-methyl-pyrimidin $C_5H_3N_2Cl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Methyl-uracil (Syst. No. 3588) mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid im Rohr auf 125° (BEHREND, *A.* **229**, 25). — Unangenehm riechendes, gelbliches Öl. Kp: 245—247° (unter teilweiser Zersetzung). Flüchtig mit Wasserdampf. $D_{22,6}^{21,8}$: 1,6273. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und in Kalilauge; löslich in konz. Schwefelsäure, durch Wasser fällbar.

2.5.6.4¹.4¹(oder 2.6.4¹.4¹.4¹) - Pentachlor - 4 - methyl - pyrimidin, 2.5.6 - Trichlor-4-dichlormethyl-pyrimidin oder **2.6-Dichlor-4-trichlormethyl-pyrimidin** $C_5HN_2Cl_5$, Formel I oder II. *B.* Durch Einleiten von Chlor in auf 130—145° erhitztes 2.6-Dichlor-4-methyl-pyrimidin (GABRIEL, COLMAN, *B.* **35**, 1569). — Krystalle (aus Ligroin). F: 82—83°. Kp: 264—266°. Leicht löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in heißem Wasser. Mit Wasserdampf flüchtig unter Verbreitung eines chlorpikrinähnlichen Geruches. — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 100° eine Verbindung $C_5H_3N_3Cl_4$ [Prismen; F: 225—227° (Zers.)].

6-Jod-4-methyl-pyrimidin $C_5H_5N_2I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Schütteln von 2.6-Dichlor-4-methyl-pyrimidin mit rauchender Jodwasserstoffsäure (GABRIEL, COLMAN, *B.* **32**, 1534, 2934). — Stechend riechende Krystalle. F: ca. 20°. — Liefert mit Anilin auf dem Wasserbad 6-Anilino-4-methyl-pyrimidin (Syst. No. 3565). — $C_5H_5N_2I+HI$. Citronengelbe Prismen. — Pikrat $C_5H_5N_2I+C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Rhomben. F: 120—121°.

2.6-Dichlor-5-nitro-4-methyl-pyrimidin $C_5H_3O_2N_3Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 5-Nitro-4-methyl-uracil (Syst. No. 3588) mit frisch destilliertem Phosphoroxychlorid im Rohr auf 155—160° (GABRIEL, COLMAN, *B.* **34**, 1242). — Säulen (aus Ligroin oder Alkohol). F: 53—54,5°. Kp: 240°. Leicht löslich in Äther. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und siedendem Wasser 2-Chlor-5-amino-4-methyl-pyrimidin (Syst. No. 3713). Gibt mit alkoh. Ammoniak in der Kälte 2-Chlor-5-nitro-6-amino-4-methyl-pyrimidin (Syst. No. 3565), bei 100° 5-Nitro-2.6-diamino-4-methyl-pyrimidin (Syst. No. 3588). — Der Dampf greift die Augen heftig an.

4. ***5-Methyl-pyrimidin*** $C_5H_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2-Chlor-5-methyl-pyrimidin bei der Reduktion von 2.4.6-Trichlor-5-methyl-pyrimidin mit Zinkstaub und siedendem Wasser (GERNGROSS, *B.* **38**, 3396). Durch Erhitzen von 5-Methyl-pyrimidin-carbonsäure-(4) (SCHLENKER, *B.* **34**, 2816; vgl. G.). — Fenchelartig riechende Nadeln oder Platten. F: 30,5°; Kp_{735}: 151,5° (korr.) (G.). Verflüchtigt sich langsam an der Luft (G.). Leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion (G.). — Hydrochlorid. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (G.). — $C_5H_6N_2+AuCl_3$. F: 209° (G.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln. F: 246° (G.). — Pikrat $C_5H_6N_2+C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 141°; ziemlich leicht löslich in Wasser; wird durch siedendes Wasser hydrolysiert (G.).

2-Chlor-5-methyl-pyrimidin $C_5H_5N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Stäbchen oder Nadeln (aus Wasser). F: 92,5° (GERNGROSS, *B.* **38**, 3397). Sublimiert auf dem Wasserbad. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Liefert mit alkoh. Ammoniak bei 200° 2-Amino-5-methyl-pyrimidin (Syst. No. 3565). — Schmeckt phenolartig. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. F: 219° (Zers.).

2.4-Dichlor-5-methyl-pyrimidin $C_5H_4N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von Thymin (Syst. No. 3588) mit Phosphoroxychlorid (STEUDEL, KOSSEL, *H.* **29**, 304; GERNGROSS, *B.* **38**, 3411). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 25—26° (ST., K.), 25° (G.). Kp_{759}: 235° (korr.) (G.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform (ST., K.).

2.4.6-Trichlor-5-methyl-pyrimidin $C_5H_3N_2Cl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Natriumsalz der 5-Methyl-barbitursäure (Syst. No. 3616) beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 130° (GERNGROSS, *B.* **38**, 3395). — Plättchen (aus Wasser). F: 67,5—68°; Kp_{748}: 245,5° (korr.); mit Wasserdampf flüchtig; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in warmem Wasser (G., *B.* **38**, 3395, 3396). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und siedendem Wasser

5-Methyl-pyrimidin und 2-Chlor-5-methyl-pyrimidin (G., *B.* **38**, 3396). Liefert mit alkoh. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur 2.6-Dichlor-4-amino-5-methyl-pyrimidin (Syst. No. 3565), bei 160° 6-Chlor-2.4-diamino-5-methyl-pyrimidin (Syst. No. 3588), bei 200—210° 2.4.6-Triamino-5-methyl-pyrimidin (Syst. No. 3616) (G., *B.* **38**, 3401, 3405, 3407). Gibt mit Natriummethylat-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur 6-Chlor-2.4-dimethoxy-5-methyl-pyrimidin (Syst. No. 3532) (G., *B.* **38**, 3408). — Der Dampf greift die Schleimhäute heftig an (G., *B.* **38**, 3396).

5. ***Methylpyrazin*** $C_5H_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Glykose mit 25%igem wäßr. Ammoniak auf 100° (Brandes, Stoehr, *J. pr.* [2] **54**, 486, 490; vgl. Tanret, *Bl.* [2] **44**, 103). Beim Erhitzen von 5-Methyl-pyrazin-carbonsäure-(2) mit Eisessig auf 180—190° (Stoehr, *J. pr.* [2] **51**, 464). — Kp_{761}: 135° (korr.) (St.). Mit Wasserdampf flüchtig (St.). D_4^0: 1,0441 (St.); $D_4^{17,5}$: 1,0317; $D_4^{18,7}$: 1,0302 (Brühl, *Ph. Ch.* **22**, 388). $n_\alpha^{18,7}$: 1,5017; $n_D^{18,7}$: 1,5067; $n_\gamma^{18,7}$: 1,5316 (B.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (St.). — Gibt bei der Oxydation mit heißer wäßriger Permanganat-Lösung Pyrazincarbonsäure (St.). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 2-Methyl-piperazin (St.). — $C_5H_6N_2 + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 145—146° (St.). — $C_5H_6N_2 + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Blättchen (aus Salzsäure). F: 116—117° (St.). Geht bei Einw. von Wasser in das vorangehende Salz über (St.). — $C_5H_6N_2 + 2HgCl_2$. Nadeln (aus Salzsäure). Zersetzt sich bei 194—195°; sehr schwer löslich in kaltem Wasser (St.). — Pikrat $C_5H_6N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 133°; schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol (St.).

Methylpyrazin-mono-hydroxymethylat $C_6H_{10}ON_2 = NC_4H_3(CH_3)N(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Methylpyrazin und Methyljodid bei gewöhnlicher Temperatur (Stoehr, *J. pr.* [2] **54**, 467). — Jodid $C_6H_9N_2\cdot I$. Blättchen und Nadeln (aus Alkohol). F: 129—130°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $2C_6H_9N_2\cdot Cl + PtCl_4$ (bei 100—105°). Rote Prismen.

3. Stammkerne $C_6H_8N_2$.

1. ***3.6-Dimethyl-pyridazin*** $C_6H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 3.6-Dimethyl-pyridazin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3644) oder von 3.6-Dimethyl-pyridazin-dicarbonsäure-(4.5) (Syst. No. 3668) mit verd. Salzsäure im Rohr auf 200° (Paal, Koch, *B.* **37**, 4383, 4384). Neben anderen Produkten durch Erhitzen von 3.6-Dimethyl-4.5-dihydro-pyridazin-dicarbonsäure-(4.5)-diäthylester mit Bariumhydroxyd und Wasser und Behandeln des Reaktionsprodukts mit verd. Wasserstoffperoxyd auf dem Wasserbad (P., Ubber, *B.* **36**, 503). — Hygroskopische Krystallmasse. F: 32° (im geschlossenen Röhrchen); Kp: 214—215° (unkorr.); Kp_{20}: 109—110°; sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (P., K.). — Färbt sich beim Aufbewahren bräunlich (P., K.). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und siedendem absolutem Alkohol 3.6-Dimethyl-hexahydropyridazin (P., K.). — $C_6H_8N_2 + HCl$. Nadeln und Blätter (aus Alkohol + Äther). F: 184°; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (P., K.). — $2C_6H_8N_2 + 2HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln und Blättchen. F: 110—112° (P., U.). Geht bei Einw. von Wasser in das nachfolgende Salz über (P., U.). — $C_6H_8N_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 175° (P., U.), 170° (P., K.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (P., K.). Geht beim Auflösen in absol. Alkohol und Überschichten mit Äther wieder in das vorangehende Salz über (P., U.). — $C_6H_8N_2 + HgCl_2$. Nadeln. F: 115° (P., K.). — $C_6H_8N_2 + HCl + 2HgCl_2$. Nadeln. F: 140°; schwer löslich in Wasser (P., K.). — $2C_6H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Prismen (aus Alkohol) oder dunkelrotbraune Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 200°; sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol (P., K.). — Pikrat $C_6H_8N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 164° (P., K.).

2. ***2.4-Dimethyl-pyrimidin*** $C_6H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 6-Chlor-2.4-dimethyl-pyrimidin mit Zinkstaub und siedendem Wasser (Schmidt, *B.* **35**, 1577). — Erstarrt noch nicht bei —7°; Kp: 146°; $D_{16}^{12,8}$: 1,168; sehr leicht löslich in Wasser (Sch.). Riecht ähnlich wie Acetamid (Sch.). — Liefert bei der Einw. von rauchender Salpetersäure bei 60—70° Bis-[2(oder 4)-methyl-pyrimidyl-(4 oder 2)]-furoxan (Syst. No. 4719) (Gabriel, Colman, *B.* **35**, 1573). Gibt mit Benzaldehyd in Gegenwart von etwas Zinkchlorid bei 150° 2.4-Distyryl-pyrimidin (G., C., *B.* **36**, 3384).

6-Chlor-2.4-dimethyl-pyrimidin $C_6H_7N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 6-Oxy-2.4-dimethyl-pyrimidin (Syst. No. 3565) mit Phosphoroxychlorid (Schmidt, *B.* **35**, 1576). — Erstarrt bei 7°. Kp_{760}: 182°. Riecht ähnlich wie Acetamid. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und

siedendem Wasser 2.4-Dimethyl-pyrimidin. Liefert mit alkoh. Ammoniak im Rohr bei 150° 6-Amino-2.4-dimethyl-pyrimidin (Syst. No. 3565). Gibt mit Kaliumhydrosulfid in Alkohol im Rohr bei 100° 6-Mercapto-2.4-dimethyl-pyrimidin (Syst. No. 3565).

3. ***4.5-Dimethyl-pyrimidin*** $C_6H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2.6-Dichlor-4.5-dimethyl-pyrimidin mit Zinkstaub und siedendem Wasser (SCHLENKER, *B.* **34**, 2814). — Nadeln. F: 3°. Kp: 176,5—177° (korr.). Sehr leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion. — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in siedendem Wasser 5-Methyl-pyrimidin-carbonsäure-(4). — $C_6H_8N_2+AuCl_3$. Nadeln. F: 120° (Zers.). — $C_6H_8N_2+2HgCl_2$. Nadeln. F: 207°. Löslich in heißem Wasser. — $2C_6H_8N_2+PtCl_4$. Krystalle. F: 242—243° (Zers.).

6-Chlor-4.5-dimethyl-pyrimidin $C_6H_7N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von jodwasserstoffsaurem 6-Oxy-4.5-dimethyl-pyrimidin (Syst. No. 3565) mit Phosphoroxychlorid (SCHLENKER, *B.* **34**, 2824). — Stäbchen. F: 51°. Kp: 203°. Verflüchtigt sich an der Luft. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt mit alkoh. Ammoniak bei 150° 6-Amino-4.5-dimethyl-pyrimidin (Syst. No. 3565). Liefert mit Kaliumhydrosulfid in Alkohol bei 100° 6-Mercapto-4.5-dimethyl-pyrimidin (Syst. No. 3565).

2.6-Dichlor-4.5-dimethyl-pyrimidin $C_6H_6N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 4.5-Dimethyl-uracil (Syst. No. 3588) mit Phosphoroxychlorid (SCHLENKER, *B.* **34**, 2813). — Prismen von acetamidartigem Geruch. F: 70—71°. Kp: 249—250°. Flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und siedendem Wasser 4.5-Dimethyl-pyrimidin. Liefert mit alkoh. Ammoniak im Rohr bei 100° 6-Chlor-2-amino-4.5-dimethyl-pyrimidin und 2-Chlor-6-amino-4.5-dimethyl-pyrimidin (Syst. No. 3565), bei 150° 2.6-Diamino-4.5-dimethyl-pyrimidin (Syst. No. 3588). Gibt mit Kaliumhydrosulfid in Alkohol bei 100° 2.6-Dimercapto-4.5-dimethyl-pyrimidin (Syst. No. 3588). Liefert beim Kochen mit Natriummethylat-Lösung 2.6-Dimethoxy-4.5-dimethyl-pyrimidin (Syst. No. 3532).

4. ***4.6-Dimethyl-pyrimidin*** $C_6H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2-Chlor-4.6-dimethyl-pyrimidin mit Zinkstaub und siedendem Wasser (ANGERSTEIN, *B.* **34**, 3957). Bei der Destillation von 4.6-Dimethyl-pyrimidin-carbonsäure-(2) (GABRIEL, COLMAN, *B.* **32**, 1532). — Krystalle. F: 25° (G., C.; A.). Kp_{768}: 159° (korr.) (G., C.); Kp_{754}: 159,5° (A.). Sehr leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion (G., C.). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in heißem Wasser je nach den Mengenverhältnissen 6-Methyl-pyrimidin-carbonsäure-(4) oder Pyrimidin-dicarbonsäure-(4.6) (A.). — $C_6H_8N_2+2HgCl_2$ (bei 100°) (A.). — $2C_6H_8N_2+2HCl+PtCl_4$. Orangegelbe Rhomben. F: 103—104°; leicht löslich in Wasser (G., C.). — Pikrat. Blättchen. F: 142—143°; ziemlich schwer löslich (G., C.).

2-Chlor-4.6-dimethyl-pyrimidin $C_6H_7N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von salzsaurem 2-Oxy-4.6-dimethyl-pyrimidin (Syst. No. 3565) mit Phosphoroxychlorid (ANGERSTEIN, *B.* **34**, 3956). — Krystalle. F: 38°. Kp_{756}: 223,3° (korr.). Verflüchtigt sich langsam an der Luft. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und siedendem Wasser 4.6-Dimethyl-pyrimidin. Liefert mit alkoh. Ammoniak bei 100° 2-Amino-4.6-dimethyl-pyrimidin (Syst. No. 3565). Gibt mit Kaliumhydrosulfid in Alkohol bei 100° 2-Mercapto-4.6-dimethyl-pyrimidin (Syst. No. 3565). Beim Kochen mit Natriummethylat-Lösung entsteht 2-Methoxy-4.6-dimethyl-pyrimidin (Syst. No. 3507).

5. ***2.3-Dimethyl-pyrazin*** $C_6H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Umsetzung von Äthylendiamin mit Diacetyl in Äther bei 0°, Erwärmen des Reaktionsprodukts auf dem Wasserbad und Oxydation des erhaltenen 2.3-Dimethyl-5.6-dihydro-pyrazins mit FEHLINGscher Lösung auf dem Wasserbad (JORRE, Dissert. [Kiel 1897], S. 29). Beim Erhitzen von 4.5-Dimethyl-pyrazin-dicarbonsäure-(2.3) mit Eisessig im Rohr auf 180° (GABRIEL, SONN, *B.* **40**, 4855). — Erstarrt nicht bei 0°; Kp_{760}: 156° (korr.); D_4^0: 1,0218; mit Wasserdampf flüchtig; sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (J.). — Die wäßr. Lösung reagiert neutral (J.). — $C_6H_8N_2+AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln. F: 150° (Zers.); schwer löslich in Wasser (J.). — $C_6H_8N_2+HCl+AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln. F: 97° (J.). Geht beim Erwärmen mit Wasser in das vorangehende Salz über. — $C_6H_8N_2+2HgCl_2$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). Sublimiert bei 105—110°; zersetzt sich von 170° an; ziemlich schwer löslich in Wasser (J.). — $2C_6H_8N_2+2HCl+PtCl_4+2H_2O$. Rubinrote Krystalle (aus Wasser). Monoklin (FOCK, *Z. Kr.* **33**, 487; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 835). Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen; ziemlich leicht löslich in warmem Wasser (J.). — Pikrat $C_6H_8N_2+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blätter und Tafeln. F: 150°; leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther (J.).

6. ***2.5-Dimethyl-pyrazin*** (Ketin, „Glykolin") $C_6H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. Das Molekulargewicht ist vaporimetrisch in Naphthalindampf bestimmt (STOEHR, *J. pr.* [2] **43**, 156). — *V.* Im Fuselöl (BAMBERGER, EINHORN, *B.* **30**, 224). — *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Destillation von Glycerin mit Ammoniumsalzen (STOE., *J. pr.* [2] **43**, 156; **47**, 439, 454; *B.* **24**, 4105; BAYER & Co., D. R. P. 73704, 75298; *Frdl.* **3**, 955, 956; vgl. ÉTARD, *C. r.* **92**, 460, 795; DENNSTEDT, *B.* **25**, 259). Aus Isonitrosoaceton durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure oder Zinkstaub und Essigsäure (STOE., *J. pr.* [2] **47**, 464; vgl. TREADWELL, STEIGER, *B.* **15**, 1060) oder durch elektrolytische Reduktion in schwefelsaurer Lösung (AHRENS, MEISSNER, *B.* **30**, 532) und Behandlung der Reaktionsprodukte mit Alkalien (vgl. GABRIEL, PINKUS, *B.* **26**, 2205), besser durch Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure und Oxydation des entstandenen Aminoacetons mit Quecksilberchlorid in alkal. Lösung (G., P., *B.* **26**, 2206; G., D. R. P. 76086; *Frdl.* **4**, 1205). Durch Reduktion von dl-Alanin-äthylester mit Natriumamalgam in schwach salzsaurer Lösung und Oxydation des entstandenen α-Amino-propionaldehyds mit Quecksilberchlorid in alkal. Lösung (NEUBERG, KANSKY, *B.* **41**, 962; *Bio. Z.* **20**, 456). Beim Erhitzen von 2.5-Dimethyl-pyrazin-carbonsäure-(3) mit Eisessig auf 180—200° (STOE., *J. pr.* [2] **47**, 485).

Tafeln und Prismen. Riecht schwach narkotisch. F: 15° (STOEHR, *J. pr.* [2] **47**, 466). Kp_{760}: 155° (korr.) (ST., *J. pr.* [2] **47**, 454, 465); Kp: 154° (GABRIEL, PINKUS, *B.* **26**, 2207). Mit Wasserdampf flüchtig (ST.). D_4^0: 1,0079 (unterkühlt); D_4^{18}: 0,9896 (ST.); $D_4^{23,6}$: 0,9856 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 216). $n_\alpha^{23,6}$: 1,4946; $n_D^{23,6}$: 1,4992; $n_\beta^{23,6}$: 1,5120; $n_\gamma^{23,6}$: 1,5237 (BR.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (ST.). Kryoskopisches Verhalten in Benzol und p-Xylol: PADOA, *R. A. L.* [5] **12** I, 392. Ultraviolettes Absorptionsspektrum in Alkohol: HARTLEY, DOBBIE, *Soc.* 77, 847. — Verhalten der wäßr. Lösung gegen Lackmus und Methylorange: ST.; G., P.

Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in heißem Wasser 5-Methyl-pyrazin-carbonsäure-(2) und Pyrazin-dicarbonsäure-(2.5) (STOEHR, *J. pr.* [2] **47**, 480, 487). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol trans-2.5-Dimethyl-piperazin (S. 19) und geringere Mengen cis-2.5-Dimethyl-piperazin (S. 21) (ST., *J. pr.* [2] **47**, 494, 506, 508; **55**, 51). Gibt mit trocknem Brom ein krystallinisches Additionsprodukt, das sich bei 170° zersetzt (ST., *J. pr.* [2] **47**, 463). Liefert mit Benzaldehyd und etwas Zinkchlorid im Rohr bei 200° 2-Methyl-5-styryl-pyrazin und 2.5-Distyryl-pyrazin; reagiert analog mit anderen Aldehyden (FRANKE, *B.* **38**, 3724).

$C_6H_8N_2 + HCl$. Zerfließliche Nadeln. Färbt sich im zugeschmolzenen Röhrchen bei 160° dunkel und sublimiert bei weiterem Erhitzen; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Äther (STOEHR, *J. pr.* [2] **47**, 455). — $C_6H_8N_2 + AuCl_3$. Gelbe Nadeln oder Blättchen. F: ca. 153° (ST., *J. pr.* [2] **48**, 20). — $C_6H_8N_2 + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Rotgelbe Nadeln oder Prismen (ST., *J. pr.* [2] **47**, 459). — $C_6H_8N_2 + 2HgCl_2$. Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus verd. Salzsäure). Fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in verd. Salzsäure (ST., *J. pr.* [2] **47**, 460). — $C_6H_8N_2 + 3HgCl_2$. Nadeln (aus Salzsäure). Ziemlich leicht löslich in heißer Salzsäure (ST., *J. pr.* [2] **47**, 461). — $2C_6H_8N_2 + PtCl_4$. Hellgelbes Krystallpulver. Fast unlöslich in siedendem Wasser (ST., *J. pr.* [2] **47**, 458). — $2C_6H_8N_2 + HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Täfelchen (aus verd. Salzsäure) (ST., *J. pr.* [2] **47**, 458). Geht beim Kochen mit Wasser in das vorangehende Salz über. — $2C_6H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Rotgelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser (ST., *J. pr.* [2] **47**, 458). Geht beim Kochen mit Wasser in das Salz $2C_6H_8N_2 + PtCl_4$ (s. o.) über. — $C_6H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Rote Tafeln (aus Wasser). Monoklin prismatisch (FOCK, *J. pr.* [2] **47**, 457; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 835). Leicht löslich in Wasser (ST., *J. pr.* [2] **47**, 457). Geht beim Kochen mit Wasser in das Salz $2C_6H_8N_2 + PtCl_4$ (s. o.) über (ST.). — Pikrat $C_6H_8N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blätter oder Prismen (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol). F: 157°; ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, leicht in warmem Alkohol (ST., *J. pr.* [2] **47**, 461). Zerfällt beim Erhitzen auf dem Wasserbad in die Komponenten.

2.5-Dimethyl-pyrazin-mono-hydroxymethylat $C_7H_{12}ON_2 = NC_4H_2(CH_3)_2N(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 2.5-Dimethyl-pyrazin und Methyljodid bei gewöhnlicher Temperatur (STOEHR, *J. pr.* [2] **47**, 462, 470). — Beim Erhitzen des Bromids auf 275—280° entstehen Trimethylpyrazin und Tetramethylpyrazin (BRANDES, STOEHR, *J. pr.* [2] **53**, 502). — Chlorid. Sehr hygroskopische, blättrige Krystallmasse (ST.). — Jodid $C_7H_{11}N_2\cdot I$. Gelbliche Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 230° (Zers.); sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Benzol (ST.). — Verbindung des Jodids mit Cadmiumjodid. Krystalle. F: 148—149°; ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (ST.). — $C_7H_{11}N_2\cdot Cl + 5HgCl_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 206° (Zers.); schwer löslich in kaltem Wasser (ST.). — $2C_7H_{11}N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Rote Prismen. Monoklin prismatisch (FOCK, *J. pr.* [2] **47**, 471; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 835). Leicht löslich in Wasser (ST.).

7. ***2.6-Dimethyl-pyrazin*** $C_6H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Glykose mit 25%igem Ammoniak auf 100° (BRANDES, STOEHR, *J. pr.* [2] **54**, 491; vgl. TANRET, *Bl.* [2] **44**, 104; [3] **17**, 801). — Prismen. Monoklin (FOCK, *J. pr.* [2] **54**, 493). F: 47—48°; verflüchtigt sich an der Luft; sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (B., ST.). — $C_6H_8N_2 + AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln. F: 144° (Zers.); schwer löslich in Wasser (B., ST.). — $C_6H_8N_2 + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Blätter oder Prismen (aus verd. Salzsäure). F: 148° (Zers.) (B., ST.). Geht bei Einw. von Wasser in das vorangehende Salz über (B., ST.). — $C_6H_8N_2 + 6HgCl_2$ (?). Krystalle (B., ST.). — Pikrat $C_6H_8N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 175—176° (B., ST.).

8. ***3.4-Trimethylen-pyrazol*** $C_6H_8N_2$ = $H_2C<\begin{matrix}CH_2—C—CH\\CH_2—C—NH\end{matrix}>N$ bezw. $H_2C<\begin{matrix}CH_2—C{=}CH\\CH_2—C{=}N\end{matrix}>NH$. *B.* Beim Kochen von 3.4-Trimethylen-pyrazol-carbonsäure-(1)-amid mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, *A.* **329**, 116). — Krystalle (aus Methanol). F: 57—59°. Leicht löslich in Wasser.

3.4-Trimethylen-pyrazol-carbonsäure-(1)-amid $C_7H_9ON_3$ = $H_2C<\begin{matrix}CH_2—C{=}CH\\CH_2—C{=}N\end{matrix}>N\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Oxymethylen-cyclopentanon (Bd. VII, S. 557), Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat in Eisessig in Gegenwart von etwas Schwefelsäure (WALLACH, *A.* **329**, 115). — Krystalle (aus Methanol). F: 175—177°. — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 3.4-Trimethylen-pyrazol.

4. Stammkerne $C_7H_{10}N_2$.

1. ***4-Methyl-2-äthyl-pyrimidin*** $C_7H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge bei der Zinkstaub-Destillation von 6-Oxy-4-methyl-2-äthyl-pyrimidin (Syst. No. 3565) (PINNER, *B.* **22**, 1619). — Narkotisch riechendes Öl. Kp: 160°.

2. ***4-Methyl-5-äthyl-pyrimidin*** $C_7H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2.6-Dichlor-4-methyl-5-äthyl-pyrimidin mit Zinkstaub und siedendem Wasser und Kochen des Reaktionsprodukts mit 10%iger Natronlauge (BYK, *B.* **36**, 1917). — Chinolinartig riechendes Öl. Kp_{758}: 193,5°. Sehr leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion. — Hydrochlorid. Nadeln. Verflüchtigt sich allmählich bei 100°. — $C_7H_{10}N_2 + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 104—106°. Löslich in heißem Wasser. — $C_7H_{10}N_2 + 2HgCl_2$. Nadeln. F: 155° (Zers.). — $2C_7H_{10}N_2 + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 210—215°.

2.6-Dichlor-4-methyl-5-äthyl-pyrimidin $C_7H_8N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 2.6-Dioxy-4-methyl-5-äthyl-pyrimidin (Syst. No. 3588) mit frisch destilliertem Phosphoroxychlorid (BYK, *B.* **36**, 1917). — Nadeln (aus Wasser). F: 39°. Kp: 255°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Salzsäure, unlöslich in verd. Salzsäure und in verd. Natronlauge. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und siedendem Wasser 4-Methyl-5-äthyl-pyrimidin. Gibt mit alkoh. Ammoniak bei 100° 2-Chlor-6-amino-4-methyl-5-äthyl-pyrimidin (Syst. No. 3565). Gibt mit Kaliumhydrosulfid in Alkohol bei 100° 2.6-Dimercapto-4-methyl-5-äthyl-pyrimidin (Syst. No. 3588). Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin im Xylolbad 2.6-Dianilino-4-methyl-5-äthyl-pyrimidin (Syst. No. 3588).

3. ***Trimethylpyrazin*** $C_7H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *V.* Im Melasse-Fuselöl (MORIN, *C. r.* **106**, 360; vgl. BRANDES, STOEHR, *J. pr.* [2] **53**, 509; **54**, 485). — *B.* Neben Tetramethylpyrazin beim Erhitzen von 2.5-Dimethyl-pyrazin-mono-brommethylat auf 270—280° (B., ST., *J. pr.* [2] **53**, 502). — Kp_{735}: 171—172° (korr.); mit Wasserdampf sehr leicht flüchtig; D_4^0: 0,9958; D_4^{16}: 0,9787; sehr leicht löslich in Wasser (B., ST.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol ein Gemisch der α- und β-Form des 2.3.5-Trimethyl-piperazins (STOEHR, BRANDES, *J. pr.* [2] **55**, 61). — $C_7H_{10}N_2 + AuCl_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 137—138°; schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (B., ST.). — $C_7H_{10}N_2 + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Goldgelbe Krystalle. Schmilzt wasserhaltig bei ca. 72°, wasserfrei bei 110°; ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (B., ST.). Geht beim Behandeln mit Wasser in das vorangehende Salz über (B., ST.). — $C_7H_{10}N_2 + 5HgCl_2$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). Sehr schwer löslich in Wasser und in verd.

Salzsäure (B., St.). — $2C_7H_{10}N_2 + HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Tafeln (B., St.). — $C_7H_{10}N_2 + PtCl_4$. Hellgelbe mikroskopische Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser (B., St.). — $C_7H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2^1/_2H_2O$. Rotgelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Wasser, unlöslich in Äther (B., St.). Geht beim Kochen mit Wasser zunächst in das Salz $C_7H_{10}N_2 + PtCl_4$, bei längerem Kochen teilweise in ein Salz $2C_7H_{10}N_2 + PtCl_4$ über (B., St.). — Pikrat $C_7H_{10}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blätter (aus Wasser). F: 138—139°; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (B., St.).

Trimethylpyrazin-mono-hydroxymethylat $C_8H_{14}ON_2 = NC_4H(CH_3)_3N(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Trimethylpyrazin und Methyljodid bei gewöhnlicher Temperatur (Brandes, Stoehr, *J. pr.* [2] **53**, 507). — Jodid $C_8H_{13}N_2\cdot I$. Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 231°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther und Benzol. — $C_8H_{13}N_2\cdot Cl + AuCl_3$. Blättchen (aus Wasser). F: 145° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser und in siedendem Alkohol. — $C_8H_{13}N_2\cdot Cl + 6HgCl_2 + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser). F: 185°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

4. ***4.5.6.7-Tetrahydro-indazol*** $C_7H_{10}N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Durch Kochen von 4.5.6.7-Tetrahydro-indazol-carbonsäure-(2)-amid (s. u.) mit verd. Schwefelsäure (Wallach, *A.* **329**, 118). — Krystalle. F: 84°. — $C_7H_{10}N_2 + HCl$. — $C_7H_{10}N_2 + HCl + AuCl_3$. — $2C_7H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$.

I. $H_2C\langle{}^{CH_2-C—CH}_{H_2C—CH_2-C—NH}\rangle N$ II. $H_2C\langle{}^{CH_2-C=CH}_{H_2C—CH_2-C=N}\rangle NH$

4.5.6.7-Tetrahydro-indazol-carbonsäure-(2)-amid $C_8H_{11}ON_3$ = $H_2C\cdot CH_2\cdot C:CH$ / $H_2C\cdot CH_2\cdot C=N$ $\rangle N\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Oxymethylen-cyclohexanon (Bd. VII, S. 558), Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure in Eisessig (Wallach, *A.* **329**, 117). — Schmilzt beim Eintauchen in ein auf 158° erhitztes Bad, erstarrt wieder und schmilzt erneut bei 186—188°; zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Bildung von Cyanursäure (v. Auwers, Buschmann, Heidenreich, *A.* **435** [1924], 281; vgl. W.)[1].

5. ***3'(oder 4')-Methyl-{[cyclopenteno-(1')]-1'.2':3.4-pyrazol}***[2]) $C_7H_{10}N_2$ = $H_2C\langle{}^{CH(CH_3)\cdot C—CH}_{CH_2——C—NH}\rangle N$ bezw. $H_2C\langle{}^{CH(CH_3)\cdot C=CH}_{CH_2——C=N}\rangle NH$ oder $CH_3\cdot CH\langle{}^{CH_2\cdot C—CH}_{CH_2\cdot C—NH}\rangle N$ bezw. $CH_3\cdot CH\langle{}^{CH_2\cdot C=CH}_{CH_2\cdot C=N}\rangle NH$. *B.* Aus 3'(oder 4')-Methyl-{[cyclopenteno-(1')]-1'.2':3.4-pyrazol}-carbonsäure-(1)-amid (s. u.) beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (Wallach, *A.* **329**, 117). — Flüssig. — $2C_7H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$.

3'(oder 4')-Methyl-{[cyclopenteno-(1')]-1'.2':3.4-pyrazol}-carbonsäure-(1)-amid $C_8H_{11}ON_3 = CH_3\cdot C_3H_5\langle{}^{C=CH}_{C=N}\rangle N\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Oxymethylen-methylcyclopentanon (Bd. VII, S. 558), Semicarbazid-hydrochlorid und Natriumacetat in Gegenwart von etwas Schwefelsäure in Eisessig (Wallach, *A.* **329**, 116; vgl. Ruhemann, Levy, *Soc.* **101** [1912], 2552). — Krystalle (aus Methanol). F: 115—116° (W.).

6. ***Derivat eines Pyrazols*** $C_7H_{10}N_2$.

Verbindung $C_8H_{11}ON_3 = C_7H_9N_2\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Durch Umsetzung von 1-Methyl-cyclohexandion-(2.6) mit Semicarbazid (Blaise, Maire, *Bl.* [4] **3**, 427). — Krystalle (aus Ameisensäure + Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in Alkohol.

5. Stammkerne $C_8H_{12}N_2$.

1. ***2-Methyl-3-propyl-pyrazin*** $C_8H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Umsetzung von Äthylendiamin mit Methylpropyldiketon und Oxydation des entstandenen 2-Methyl-3-propyl-5.6-dihydro-pyrazins mit Fehlingscher Lösung (Braunmüller, Dissert. [Kiel 1899], S. 37, 42). — Erstarrt bei 0° nicht. Kp_{765}:

(Formel: Pyrazinring mit $CH_2\cdot C_2H_5$ und CH_3)

[1]) Das Auftreten des doppelten Schmelzpunkts ist durch Umwandlung in das isomere 4.5.6.7-Tetrahydro-indazol-carbonsäure-(1)-amid (F: 187°) zu erklären (v. Auwers, v. Sass, Wittekindt, *A.* **444** [1925], 203; v. Au., Ottens, *B.* **58** [1925], 2076; v. Au., *A.* **453** [1927], 212; vgl. a. v. Au., Wolter, *J. pr.* [2] **126** [1930], 210).

[2]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

189—190,5° (korr.). Mit Wasserdampf flüchtig. D_4^0: 0,9809. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, in heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem. Die wäßr. Lösung reagiert neutral. — $C_8H_{12}N_2 + AgNO_3 + H_2O$. Prismen. F: 170° (Zers.). — $C_8H_{12}N_2 + HCl + 5HgCl_2 + H_2O$. Prismen. Sublimiert bei 105—110°; zersetzt sich bei höherer Temperatur. — $2C_8H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Gelblichrote Prismen. Monoklin prismatisch (FOCK, *Z. Kr.* **35**, 405; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 836). F: 260° (Zers.) (B.). Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

2. ***2.5-Diäthyl-pyrazin*** $C_8H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydieren von Aminomethyl-äthyl-keton mit Quecksilberchlorid in alkal. Lösung (KOLSHORN, *B.* **37**, 2478). — Fenchelartig riechendes Öl. Erstarrt im Eis-Kochsalz-Gemisch krystallinisch. Kp_{767}: 185,5—186° (korr.). Mit Wasserdampf flüchtig. Löslich in Wasser und Alkohol mit neutraler Reaktion. — $C_8H_{12}N_2 + HCl + AuCl_3$. Amorph. Zersetzt sich bei 156—157°. — $C_8H_{12}N_2 + 2HgCl_2$. Krystallinisch. Zersetzt sich bei 168°. Fast unlöslich in kaltem Wasser; wird durch siedendes Wasser zersetzt. — Pikrat $C_8H_{12}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Blättchen. F: 93°.

3. ***2.5-Dimethyl-3-äthyl-pyrazin*** $C_8H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Destillation von Glycerin mit Ammoniumsalzen (STOEHR, *J. pr.* [2] **47**, 472; **55**, 69; BAYER & Co., D. R. P. 73704, 75298; *Frdl.* **3**, 955, 956). — Erstarrt nicht bei —15° (ST., *J. pr.* [2] **47**, 472). Kp: 180—181° (ST., *J. pr.* [2] **55**, 69). Mit Wasserdampf flüchtig (ST., *J. pr.* [2] **47**, 472). D_4^0: 0,9869 (ST., *J. pr.* [2] **55**, 69); D_4^{24}: 0,9657 (BRÜHL, *Ph. Ch.* **16**, 218). n_α^{24}: 1,4968; n_β^{24}: 1,5014; n_γ^{24}: 1,5243 (B.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (ST., *J. pr.* [2] **47**, 472). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat-Lösung 2.5-Dimethyl-pyrazin-carbonsäure-(3) und Pyrazintricarbonsäure-(2.3.5) (ST., *J. pr.* [2] **47**, 482, 490; **55**, 249). Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol zwei stereoisomere 2.5-Dimethyl-3-äthyl-piperazine (S. 23) (ST., *J. pr.* [2] **47**, 519; **55**, 69). — Verbindung mit Quecksilberchlorid. Krystalle (aus Salzsäure). F: ca. 180°; sehr schwer löslich in Wasser (ST., *J. pr.* [2] **47**, 475). — $C_8H_{12}N_2 + PtCl_4$. Schwefelgelbes Krystallpulver. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser (ST., *J. pr.* [2] **47**, 474). — $C_8H_{12}N_2 + HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser (ST., *J. pr.* [2] **47**, 474). Geht beim Kochen mit Wasser in das vorangehende Salz über. — $C_8H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Rote Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol (ST., *J. pr.* [2] **47**, 473). Geht beim Umkrystallisieren aus warmem Wasser in das vorangehende Salz über. — Pikrat $C_8H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol). F: 142°; sehr schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (ST., *J. pr.* [2] **47**, 475).

2.5-Dimethyl-3-äthyl-pyrazin-mono-hydroxymethylat $C_9H_{16}ON_2 = NC_4H(CH_3)_2(C_2H_5)N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_9H_{15}N_2\cdot I$. *B.* Aus 2.5-Dimethyl-3-äthyl-pyrazin und Methyljodid (STOEHR, *J. pr.* [2] **47**, 475). Gelbliche Nadeln oder Blätter (aus Alkohol). F: 236° bis 237° (Zers.) bei raschem Erhitzen. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol.

4. ***Tetramethylpyrazin*** $C_8H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von alkoh. Ammoniak auf Methyl-[α-chlor-äthyl]-keton in der Wärme (DÉMÈTRE-VLADESCO, *Bl.* [3] **6**, 820). Durch Reduktion von Isonitrosomethyläthylketon mit Zinn und Salzsäure oder Zinnchlorür und Salzsäure und Behandlung des entstandenen Methyl-[α-amino-äthyl]-ketons mit Alkalien (GUTKNECHT, *B.* **12**, 2291; **13**, 1116; TREADWELL, *B.* **14**, 1469; BRAUN, V. MEYER, *B.* **21**, 1948; BRAUN, *B.* **22**, 559) oder mit Quecksilberchlorid und Kalilauge (KÜNNE, *B.* **28**, 2040). Durch Erhitzen von β-Bromlävulinsäure oder β-Oxy-lävulinsäure mit konz. Ammoniak im Rohr auf 120—130° (WOLFF, *B.* **20**, 428; *A.* **264**, 239). Neben Dimethylglyoxim beim Erhitzen von β-Oxy-γ-oximino-n-valeriansäure auf 145° (W., *A.* **264**, 244). Neben Trimethylpyrazin beim Erhitzen von 2.5-Dimethyl-pyrazin-mono-brommethylat auf 270—280° (BRANDES, STOEHR, *J. pr.* [2] **53**, 502, 510). — Nadeln mit $3H_2O$ (aus Wasser); geht im Exsiccator in wasserfreie Prismen über (W., *B.* **20**, 428; *A.* **264**, 239; D.-V.; vgl. T.). Wasserfreie reguläre Oktaeder (FOCK, *J. pr.* [2] **53**, 510; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 825). Schmilzt wasserhaltig bei 74—77° (W.; D.-V.), wasserfrei bei 86° (W., *B.* **20**, 428; *A.* **264**, 239; BRAND., ST., *J. pr.* [2] **53**, 511; D.-V.), 87° (T.). Kp: 190° (W., *B.* **20**, 428; *A.* **264**, 239); Kp_{760}: 189,5° (korr.) (BRAND., ST.). Mit Wasserdampf flüchtig (W., *B.* **20**, 428; *A.* **264**, 239; BRAND., ST.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in heißem Wasser mit neutraler Reaktion (W., *B.* **20**, 428). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung Pyrazintetracarbonsäure (W., *B.* **20**, 429; **26**, 721). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol cis- und trans-2.3.5.6-Tetramethyl-piperazin (W., *B.* **26**, 724; STOEHR, *J. pr.* [2] **55**, 74). Gibt mit Brom in essigsaurer Lösung ein unbeständiges, in orangeroten Blättchen krystallisierendes Additionsprodukt (GUTKNECHT, *B.* **13**, 1117).

$C_8H_{12}N_2+HCl+2H_2O$. Schmilzt wasserhaltig bei 91° (WOLFF, *B.* **20**, 428; vgl. KIPPING, *Soc.* **1929**, 2891), wasserfrei bei 156° (KI.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (W.). — $C_8H_{12}N_2+AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln. F: 158° (Zers.); schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (BRANDES, STOEHR, *J. pr.* [2] **53**, 511). — $C_8H_{12}N_2+HCl+AuCl_3+H_2O$. Goldfarbene Nadeln (aus verd. Salzsäure). Schmilzt wasserfrei bei 173° (Zers.); schwer löslich in kalter verdünnter Salzsäure, leichter in Alkohol (B., ST.). Geht beim Erwärmen mit Wasser in das vorangehende Salz über. — $C_8H_{12}N_2+3HgCl_2$. Krystallinisch. F: 171° (Zers.) (KÜNNE, *B.* **28**, 2040). — $C_8H_{12}N_2+6HgCl_2$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich bei 155° bis 165°; schwer löslich in Wasser und in verd. Salzsäure (B., ST.). — $C_8H_{12}N_2+2HCl+PtCl_4+4H_2O$. Goldgelbe Nadeln (GUTKNECHT, *B.* **12**, 2292; vgl. TREADWELL, *B.* **14**, 1469); orangerote Prismen (aus Wasser) (W., *A.* **264**, 239). — Pikrat $C_8H_{12}N_2+2C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 191—192°; schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser und Alkohol (B., ST.). — Verbindung mit Dimethylglyoxim $2C_8H_{12}N_2+C_4H_8O_2N_2$. Prismen (aus Äther + Benzol), Nadeln (aus Benzol). Schmilzt und sublimiert bei 178°; leicht löslich in warmem Äther und Alkohol, schwer in kaltem Wasser, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff (W., *A.* **264**, 244).

Tetramethylpyrazin-mono-hydroxymethylat $C_9H_{16}ON_2 = NC_4(CH_3)_4N(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus Tetramethylpyrazin und Methyljodid bei 100° (WOLFF, *B.* **20**, 429). — Chlorid. Nadeln. F: ca. 105°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Jodid $C_9H_{15}N_2\cdot I+2H_2O$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Wird über Schwefelsäure wasserfrei und schmilzt dann bei 216° (Zers.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_9H_{15}N_2\cdot Cl+HCl+PtCl_4+H_2O$. Orangerote Pyramiden (aus Wasser).

5. ***3.4-Pentamethylen-pyrazol*** $C_8H_{12}N_2$ = $H_2C\langle{CH_2\cdot CH_2\cdot C—CH \atop CH_2\cdot CH_2\cdot C—NH}\rangle N$ bezw. $H_2C\langle{CH_2\cdot CH_2\cdot C=CH \atop CH_2\cdot CH_2\cdot C=N}\rangle NH$. *B.* Aus 3.4-Pentamethylen-pyrazol-carbonsäure-(1)-amid beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, *A.* **329**, 129). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 66—67°. — $2C_8H_{12}N_2+2HCl+PtCl_4$. F: 238—239°.

3.4-Pentamethylen-pyrazol-carbonsäure-(1)-amid $C_9H_{13}ON_3$ = $H_2C\langle{CH_2\cdot CH_2\cdot C=CH \atop CH_2\cdot CH_2\cdot C=N}\rangle N\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus α-Oxymethylen-suberon (Bd. VII, S. 559) und Semicarbazid in Eisessig (WALLACH, *A.* **329**, 128). — F: 181—183° bei langsamem Erhitzen; schmilzt und erstarrt wieder beim Eintauchen in ein auf 150° erhitztes Bad[1]).

6. ***6-Methyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol*** $C_8H_{12}N_2$, Formel I bezw. II. I. $CH_3\cdot HC\langle{H_2C—CH_2—C—CH \atop CH_2—C—NH}\rangle N$ II. $CH_3\cdot HC\langle{H_2C—CH_2—C=CH \atop CH_2—C=N}\rangle NH$ *B.* Aus 4-Methyl-1-formyl-cyclohexanon-(2) (Bd. VII, S. 563) und Hydrazinsulfat in konz. Natronlauge (WALLACH, *A.* **329**, 120). Beim Kochen von 6-Methyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol-carbonsäure-(2)-amid mit verd. Schwefelsäure (W.). — Krystalle (aus Methanol). F: 99—100°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in siedendem Wasser mit schwach alkalischer Reaktion. — $C_8H_{12}N_2+HCl$. Sehr leicht löslich in Wasser. — $2C_8H_{12}N_2+AgNO_3$. Krystalle (aus Methanol). F: 137—139°. — Pikrat $C_8H_{12}N_2+C_6H_3O_7N_3$. Gelbes, krystallinisches Pulver. F: 136° bis 138°.

6-Methyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol-carbonsäure-(2)-amid $C_9H_{13}ON_3$ = $\langle{H_2C\cdot CH_2\cdot C=CH \atop CH_3\cdot HC\cdot CH_2\cdot C=N}\rangle N\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus 4-Methyl-1-formyl-cyclohexanon-(2), Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat in wäßr. Essigsäure (WALLACH, *A.* **329**, 119). — Krystalle (aus Methanol). Schmilzt beim Eintauchen in ein auf 145—150° erhitztes Bad, erstarrt wieder und schmilzt erneut bei 154—157°[1]). Sehr leicht löslich in Essigester, schwerer in Alkohol und Äther, löslich in heißem Wasser.

6. Stammkerne $C_9H_{14}N_2$.

1. ***5-Methyl-2.4-diäthyl-pyrimidin*** $C_9H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 6-Chlor-5-methyl-2.4-diäthyl-pyrimidin mit Zink und Salzsäure (v. MEYER, *J. pr.* [2] **22**, 280, 284; **26**, 338, 340). Bei der Destillation von salzsaurem 6-Amino-5-methyl-2.4-diäthyl-pyrimidin (Syst. No. 3565) mit Zinkstaub (v. M., *J. pr.* [2] **39**, 273). — Narkotisch riechende Flüssigkeit.

(Formel: Pyrimidinring mit C_2H_5, CH_3, N, N, C_2H_5)

[1]) Vgl. dazu die S. 98 Anm. 1 zitierte Literatur.

Kp: 204—205°. D: 0,93 (v. M., *J. pr.* [2] **26**, 338). Mit Wasserdampf leicht flüchtig; in heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem (v. M., *J. pr.* [2] **22**, 285). — Zeigt bei Fröschen ähnliche Giftwirkungen wie Coniin (v. ANREP bei v. M., *J. pr.* [2] **22**, 286). — $C_9H_{14}N_2 + HgCl_2 + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. F: ca. 90°; leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser (v. M., *J. pr.* [2] **26**, 338). — Verbindung mit Acetylchlorid $C_9H_{14}N_2 + C_2H_3OCl$. Nadeln (v. M., *J. pr.* [2] **26**, 339).

5-Methyl-2.4-diäthyl-pyrimidin-mono-hydroxyäthylat $C_{11}H_{20}ON_2 = NC_4H(CH_3)(C_2H_5)_2N(C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht aus 5-Methyl-2.4-diäthyl-pyrimidin und Äthyljodid bei 160° (v. MEYER, *J. pr.* [2] **26**, 339). — $2C_{11}H_{19}N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

6-Chlor-5-methyl-2.4-diäthyl-pyrimidin $C_9H_{13}N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 6-Oxy-5-methyl-2.4-diäthyl-pyrimidin (Syst. No. 3565) mit Phosphorpentachlorid auf 140—160° (v. MEYER, *J. pr.* [2] **22**, 273; vgl. *J. pr.* [2] **39**, 263). — Hellgelbes, unangenehm riechendes Öl. Nicht unzersetzt destillierbar; unlöslich in Wasser (v. M., *J. pr.* [2] **22**, 275). — Liefert bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure 5-Methyl-2.4-diäthyl-pyrimidin (v. M., *J. pr.* [2] **22**, 280; **26**, 338, 340). Einw. von konz. Schwefelsäure: v. M., *J. pr.* [2] **26**, 347. Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge 6-Äthoxy-5-methyl-2.4-diäthyl-pyrimidin (Syst. No. 3507) (v. M., *J. pr.* [2] **22**, 276). Geht beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 220° teilweise in 6-Amino-5-methyl-2.4-diäthyl-pyrimidin (Syst. No. 3565) über (v. M., *J. pr.* [2] **22**, 276).

[Formel: C_2H_5; CH_3; N; Cl; N; C_2H_5]

2. ***3-α-Pyrrolidyl-x.x-dihydro-pyridin, 2-[x.x-Dihydro-β-pyridyl]-pyrrolidin*** $C_9H_{14}N_2 = \begin{matrix} H_2C\text{———}CH_2 \\ NC_5H_6\cdot HC\cdot NH\cdot CH_2 \end{matrix}$.

3-[N-Methyl-α-pyrrolidyl]-x.x-dihydro-pyridin (?), 1-Methyl-2-[x.x-dihydro-β-pyridyl]-pyrrolidin (?), Dihydronicotin $C_{10}H_{16}N_2 = \begin{matrix} H_2C\text{———}CH_2 \\ NC_5H_6\cdot HC\cdot N(CH_3)\cdot CH_2 \end{matrix}$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Nicotin mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 260—270° (ÉTARD, *C. r.* **97**, 1219; *J.* **1883**, 1337). — Flüssigkeit. Kp: 263—264°. D^{17}: 0,993. Mischbar mit Wasser, Alkohol und Äther. $[\alpha]_D$: —15,4° (Wasser; c = 14). — $C_{10}H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Hellgelbe Krystalle. Schwer löslich.

7. Stammkerne $C_{10}H_{16}N_2$.

1. ***2.5-Diisopropyl-pyrazin*** $C_{10}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von Aminomethyl-isopropyl-keton mit Quecksilberchlorid in alkal. Lösung (CONRAD, HOCK, *B.* **32**, 1203). — Öl von jasminähnlichem Geruch. Erstarrt im Eis-Kochsalz-Gemisch nicht. Kp: 206° bis 207°. Flüchtig mit Wasserdampf. D^{15}: 0,924. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 2.5-Diisopropyl-piperazin. Gibt mit Brom ein gelbes, schwer lösliches, leicht zersetzliches Additionsprodukt.

[Formel: $(CH_3)_2CH$; N; N; $CH(CH_3)_2$]

2. ***2.5-Dimethyl-3.6-diäthyl-pyrazin*** $C_{10}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. Das Molekulargewicht wurde vaporimetrisch bestimmt (TREADWELL, *B.* **14**, 1466). — *B.* Durch Einw. von alkoh. Ammoniak auf Methyl-[α-chlor-propyl]-keton oder auf α-Chlor-diäthylketon (DÉMÈTRE-VLADESCO, *Bl.* [3] **6**, 832, 834). Bei der Reduktion von Isonitroso-methylpropylketon mit Natriumamalgam und Wasser (T., *B.* **14**, 1468). Bei der Reduktion von Isonitroso-methylpropylketon mit Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure und Behandeln des entstandenen Methyl-[α-amino-propyl]-ketons mit Natronlauge (T., *B.* **14**, 1463, 1468; GABRIEL, POSNER, *B.* **27**, 1037) oder mit Quecksilberchlorid oder Kupfersulfat in alkal. Lösung (G., P., *B.* **27**, 1038). Beim Behandeln einer wäßr. Lösung von salzsaurem α-Amino-diäthylketon mit festem Kaliumcarbonat (JÄNECKE, *B.* **32**, 1096). — Flüssig. Bildet mit Wasser ein in Nadeln oder Prismen vom Schmelzpunkt 42,5° krystallisierendes, sublimierbares Hydrat, das beim Aufbewahren über Calciumchlorid das Wasser wieder abgibt (T., *B.* **14**, 1463, 1467). Kp: 215—217° (korr.) (T.); Kp_{750}: 210—212° (G., P.); Kp_{30}: 115° (J.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (T.). Die wäßr. Lösung reagiert neutral (G., P.). — Liefert bei der Oxydation mit wäßr. Permanganat-Lösung 3.6-Dimethyl-pyrazin-dicarbonsäure-(2.5) (OECONOMIDES, *B.* **19**, 2524; KALISCHER, *B.* **28**, 1516). Gibt mit Bromwasser in essigsaurer Lösung ein gelbes Additionsprodukt $C_{10}H_{16}N_2 + 2Br$, das leicht wieder in die Komponenten zerfällt (T., *B.* **14**, 1468). — $C_{10}H_{16}N_2 + AgNO_3$. Krystalle. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht in verd. Salpetersäure (T., *B.* **14**, 2158). Zerfällt beim Kochen mit Wasser in die Komponenten. Färbt sich am Licht rasch dunkel. — $C_{10}H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rötliche Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser (T., *B.* **14**, 1463).

[Formel: CH_3; N; C_2H_5; C_2H_5; N; CH_3]

3. ***3(bezw. 5)-Methyl-5(bezw. 3)-[δ-methyl-γ-pentenyl]-pyrazol*** $C_{10}H_{16}N_2$ =

$(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot NH\cdot N$ (HC——C·CH₃ ring) bezw. $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C:N\cdot NH$ (HC═C·CH₃ ring).

1-Phenyl-3(oder 5)-methyl-5(oder 3)-[δ-methyl-γ-pentenyl]-pyrazol $C_{16}H_{20}N_2$ =

$(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ (HC——C·CH₃ ring) oder $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C:N\cdot N\cdot C_6H_5$ (HC═C·CH₃ ring). *B.* Aus Acetylmethylheptenon (Bd. I, S. 804) und Phenylhydrazin in $80^0/_0$iger Essigsäure auf dem Wasserbad (Barbier, Leser, *Bl.* [3] **17**, 749). — Kp_8: 182°.

3(oder 5)-Methyl-5(oder 3)-[δ-methyl-γ-pentenyl]-pyrazol-carbonsäure-(1)-amid

$C_{11}H_{17}ON_3$ = $(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot N$ (HC——C·CH₃ ring) oder

$(CH_3)_2C:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot C:N\cdot N\cdot CO\cdot NH_2$ (HC═C·CH₃ ring). *B.* Aus Acetylmethylheptenon (Bd. I, S. 804) und Semicarbazid (Leser, *Bl.* [3] **21**, 548). — F: 88—89°.

8. Stammkerne $C_{11}H_{18}N_2$.

1. ***4-Methyl-7-isopropyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol*** $C_{11}H_{18}N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Aus den beiden nachfolgenden Verbindungen beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (Wallach, *A.* **329**, 123). — Öl. — $2C_{11}H_{18}N_2+2HCl+PtCl_4$. F: 216°.

I. $H_2C\langle CH(CH_3)\rangle C—CH\rangle N$; $H_2C\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot C—NH$
II. $H_2C\langle CH(CH_3)\rangle C=CH\rangle NH$; $H_2C\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot C=N$

4-Methyl-7-isopropyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol-carbonsäure-(1)-amid

$C_{12}H_{19}ON_3$ = $H_2C—CH(CH_3)—C———CH$ / $H_2C\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot C\cdot N(CO\cdot NH_2)$ $\rangle N$ [1]). *B.* Aus 4-Methyl-7-isopropyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol-carbonsäure-(2)-amid (s. u.) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (Wallach, *A.* **329**, 122). — Krystalle. F: 143—144°. — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 4-Methyl-7-isopropyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol.

4-Methyl-7-isopropyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol-carbonsäure-(2)-amid

$C_{12}H_{19}ON_3$ = $H_2C—CH(CH_3)—C:CH$ / $H_2C\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot C=N$ $\rangle N\cdot CO\cdot NH_2$ [1]). *B.* Aus 2-Oxymethylen-menthon-semicarbazon (Bd. VII, S. 569) durch Einw. von wenig konz. Schwefelsäure in Eisessig (Wallach, *A.* **329**, 122). — F: 117—118°; geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in 4-Methyl-7-isopropyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol-carbonsäure-(1)-amid (s. o.) über. Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 4-Methyl-7-isopropyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol.

2. ***7-Methyl-4-isopropyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol*** $C_{11}H_{18}N_2$, Formel III bezw. IV. *B.* Aus 7-Methyl-4-isopropyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol-carbonsäure-(2)-amid beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (Wallach, *A.* **329**, 124). — Öl. — $2C_{11}H_{18}N_2+2HCl+PtCl_4$. F: 226—228°.

III. $H_2C\langle CH[CH(CH_3)_2]\rangle C—CH\rangle N$; $H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot C—NH$
IV. $H_2C\langle CH[CH(CH_3)_2]\rangle C=CH\rangle NH$; $H_2C\cdot CH(CH_3)\cdot C=N$

7-Methyl-4-isopropyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol-carbonsäure-(2)-amid

$C_{12}H_{19}ON_3$ = $H_2C\cdot CH[CH(CH_3)_2]\cdot C:CH$ / $H_2C—CH(CH_3)—C=N$ $\rangle N\cdot CO\cdot NH_2$. *B.* Aus Oxymethylentetrahydrocarvon (Bd. VII, S. 569) und Semicarbazid in Eisessig (Wallach, *A.* **329**, 123). — Krystalle (aus Methanol). Schmilzt bei langsamem Erhitzen unscharf bei 178—182°; zeigt beim Eintauchen in ein auf 150° erhitztes Bad einen doppelten Schmelzpunkt [1]). — Gibt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 7-Methyl-4-isopropyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol.

3. ***4'.5'-Dimethyl-3'-isopropyl-{[cyclopenteno-(1')]-1'.2':3.4-pyrazol}*** [2])

$C_{11}H_{18}N_2$ = $CH_3\cdot HC\langle^{CH[CH(CH_3)_2]—C—CH}_{CH(CH_3)———C—NH}\rangle N$ bezw.

$CH_3\cdot HC\langle^{CH[CH(CH_3)_2]—C=CH}_{CH(CH_3)———C=N}\rangle NH$. *B.* Aus 4'.5'-Dimethyl-3'-isopropyl-{[cyclopen-

[1]) Vgl. dazu die S. 98 Anm. 1 zitierte Literatur.

[2]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

teno-(1′)]-1′.2′:3.4-pyrazol}-carbonsäure-(1)-amid beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, *A.* **329**, 128). — Flüssig. — $2C_{11}H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4$.

4′.5′-Dimethyl-3′-isopropyl-{[cyclopenteno-(1′)]-1′.2′:3.4-pyrazol}-carbonsäure-(2)-amid $C_{12}H_{19}ON_3 = CH_3 \cdot HC\langle{}^{CH[CH(CH_3)_2]—C——CH}_{CH(CH_3)——C—N(CO\cdot NH_2)}\rangle N$ [1]). *B.* Aus der nachfolgenden Verbindung beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (WALLACH, *A.* **329**, 127). — Krystalle (aus Methanol). F: 159—161°. In Methanol schwerer löslich als die nachfolgende Verbindung.

4′.5′-Dimethyl-3′-isopropyl-{[cyclopenteno-(1′)]-1′.2′:3.4-pyrazol}-carbonsäure-(1)-amid $C_{12}H_{19}ON_3 = CH_3 \cdot HC\langle{}^{CH[CH(CH_3)_2]—C{=}CH}_{CH(CH_3)——C{=}N}\rangle N \cdot CO \cdot NH_2$ [1]). *B.* Aus Oxymethylenthujamenthon (Bd. VII, S. 569) und Semicarbazid in Eisessig bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure (WALLACH, *A.* **329**, 127). — Schmilzt bei 121—122° und geht dabei in die vorangehende Verbindung über. — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure 4′.5′-Dimethyl-3′-isopropyl-{[cyclopenteno-(1′)]-1′.2′:3.4-pyrazol}.

9. **2.5-Dimethyl-3.6-dipropyl-pyrazin** $C_{12}H_{20}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von Isonitroso-methylbutylketon mit Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure und Behandlung des entstandenen Methyl-[α-amino-butyl]-ketons mit Kalilauge (TREADWELL, *B.* **14**, 2159, 2160) oder mit Quecksilberchlorid in alkal. Lösung (KÜNNE, *B.* **28**, 2043). — Stark narkotisch riechende Flüssigkeit. Kp: 235—240° unter geringer Zersetzung (T.). Sehr schwer löslich in Wasser (T.). — Färbt sich an der Luft rasch braun (T.). Gibt mit Brom in verd. Essigsäure eine unbeständige, gelbe krystallinische Additionsverbindung (T.). — $C_{12}H_{20}N_2 + AgNO_3 + H_2O$. Unlöslich in kaltem Wasser; wird durch siedendes Wasser zersetzt; färbt sich rasch dunkel (T.). — $C_{12}H_{20}N_2 + HCl + AuCl_3$. Säulen (aus Wasser). F: 110° (unter Rotfärbung) (K.). — $2C_{12}H_{20}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rote Oktaeder (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in Wasser (T.). — Pikrat $C_{12}H_{20}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 95° (K.).

[Formel: CH_3, $CH_2\cdot C_2H_5$, $C_2H_5\cdot CH_2$, CH_3 am Pyrazinring (N, N)]

10. **2.5-Dimethyl-3.6-diisobutyl-pyrazin** $C_{14}H_{24}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von Isonitroso-methylisoamylketon mit Zinn und Salzsäure und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Alkalilauge (LANG, *B.* **18**, 1365). — Hellgelbes Öl. Kp: 242—244°. — $C_{14}H_{24}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln.

[Formel: CH_3, $CH_2\cdot CH(CH_3)_2$, $(CH_3)_2CH\cdot CH_2$, CH_3 am Pyrazinring (N, N)]

11. **Spartein** $C_{15}H_{26}N_2$ s. Syst. No. 4788.

12. **2.5-Dimethyl-3.6-di-n-amyl-pyrazin** $C_{16}H_{28}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von Isonitroso-methyl-n-hexyl-keton mit Zinnchlorür und Salzsäure und Oxydation des entstandenen Methyl-[α-amino-n-hexyl]-ketons mit Quecksilberchlorid in alkal. Lösung (BEHR-BREGOWSKI, *B.* **30**, 1518). — Öl. Mit Wasserdampf flüchtig. — $2C_{16}H_{28}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Rhomboeder (aus Alkohol). F: 231°.

[Formel: CH_3, $[CH_2]_4\cdot CH_3$, $CH_3\cdot[CH_2]_4$, CH_3 am Pyrazinring (N, N)]

E. Stammkerne $C_nH_{2n-6}N_2$.

1. Stammkerne $C_7H_8N_2$.

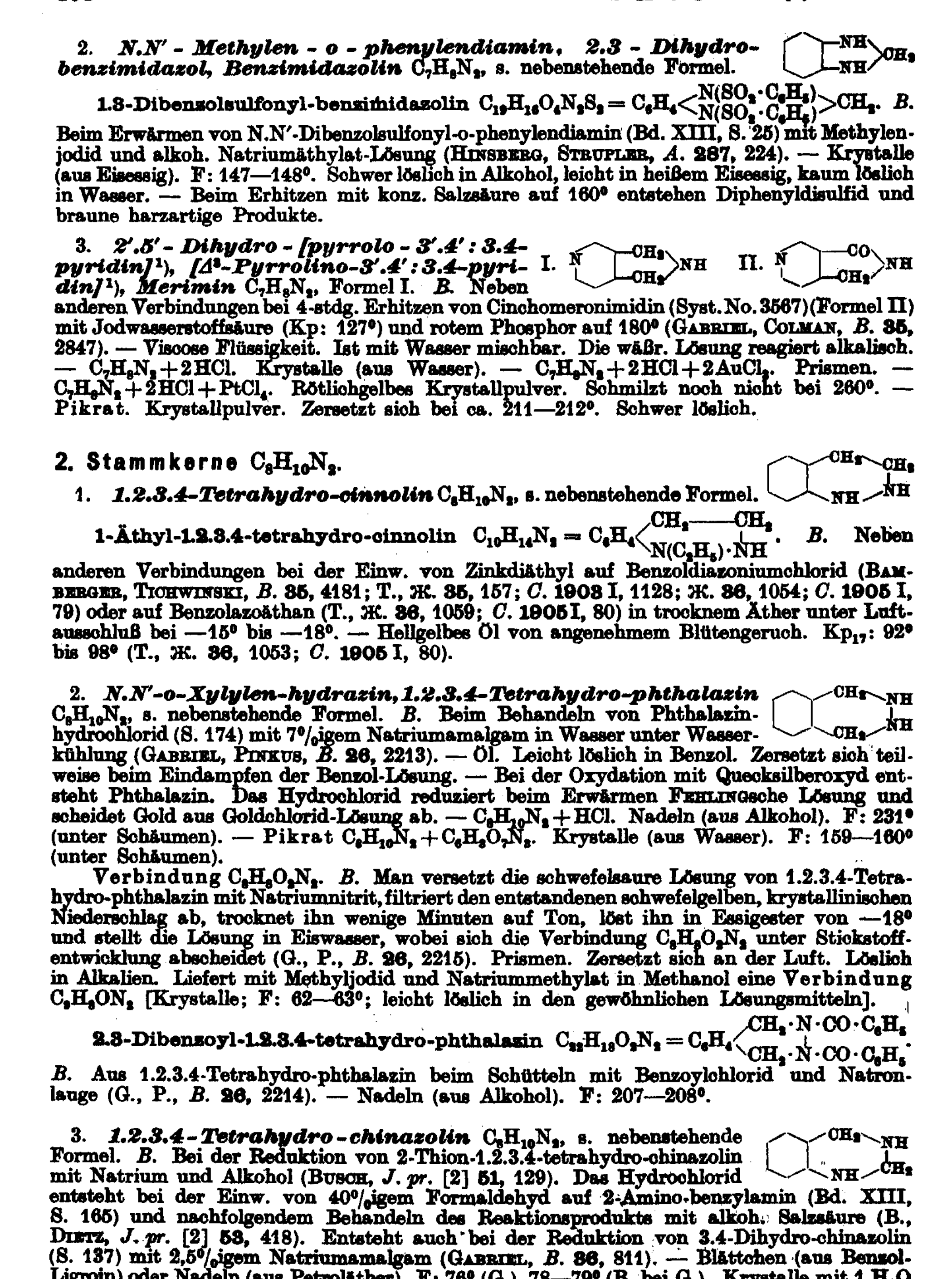
1. ***N.N′-Benzylen-hydrazin, Dihydroindazol, Indazolin*** $C_7H_8N_2$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: $C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{NH}\rangle NH$]

2-Phenyl-indazolin $C_{13}H_{12}N_2 = C_6H_4\langle{}^{CH_2}_{NH}\rangle N\cdot C_6H_5$. Über eine Verbindung, die vielleicht unreines 2-Phenyl-indazolin ist, s. PAAL, *B.* **24**, 963; vgl. v. AUWERS, STRÖDTER, *B.* **59** [1926], 530.

---

[1]) Vgl. dazu die S. 98 Anm. 1 zitierte Literatur.



2. ***N.N'-Methylen-o-phenylendiamin, 2.3-Dihydro-benzimidazol, Benzimidazolin*** $C_7H_8N_2$, s. nebenstehende Formel.

1.3-Dibenzolsulfonyl-benzimidazolin $C_{19}H_{16}O_4N_2S_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(SO_2\cdot C_6H_5)}{N(SO_2\cdot C_6H_5)}>CH_2$. *B.* Beim Erwärmen von N.N'-Dibenzolsulfonyl-o-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 25) mit Methylenjodid und alkoh. Natriumäthylat-Lösung (HINSBERG, STRUPLER, *A.* **287**, 224). — Krystalle (aus Eisessig). F: 147—148°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in heißem Eisessig, kaum löslich in Wasser. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 160° entstehen Diphenyldisulfid und braune harzartige Produkte.

3. ***2'.5'-Dihydro-[pyrrolo-3'.4':3.4-pyridin]***[1]), ***[Δ^3-Pyrrolino-3'.4':3.4-pyridin]***[1]), ***Merimin*** $C_7H_8N_2$, Formel I. *B.* Neben anderen Verbindungen bei 4-stdg. Erhitzen von Cinchomeronimidin (Syst. No. 3567) (Formel II) mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor auf 180° (GABRIEL, COLMAN, *B.* **35**, 2847). — Viscose Flüssigkeit. Ist mit Wasser mischbar. Die wäßr. Lösung reagiert alkalisch. — $C_7H_8N_2+2HCl$. Krystalle (aus Wasser). — $C_7H_8N_2+2HCl+2AuCl_3$. Prismen. — $C_7H_8N_2+2HCl+PtCl_4$. Rötlichgelbes Krystallpulver. Schmilzt noch nicht bei 260°. — Pikrat. Krystallpulver. Zersetzt sich bei ca. 211—212°. Schwer löslich.

2. Stammkerne $C_8H_{10}N_2$.

1. ***1.2.3.4-Tetrahydro-cinnolin*** $C_8H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel.

1-Äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-cinnolin $C_{10}H_{14}N_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2——CH_2}{N(C_2H_5)\cdot NH}$. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Einw. von Zinkdiäthyl auf Benzoldiazoniumchlorid (BAMBERGER, TICHWINSKI, *B.* **35**, 4181; T., Ж. **35**, 157; *C.* **1903** I, 1128; Ж. **36**, 1054; *C.* **1905** I, 79) oder auf Benzolazoäthan (T., Ж. **36**, 1059; *C.* **1905** I, 80) in trocknem Äther unter Luftausschluß bei —15° bis —18°. — Hellgelbes Öl von angenehmem Blütengeruch. Kp_{17}: 92° bis 98° (T., Ж. **36**, 1053; *C.* **1905** I, 80).

2. ***N.N'-o-Xylylen-hydrazin, 1.2.3.4-Tetrahydro-phthalazin*** $C_8H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Phthalazin-hydrochlorid (S. 174) mit 7%igem Natriumamalgam in Wasser unter Wasserkühlung (GABRIEL, PINKUS, *B.* **26**, 2213). — Öl. Leicht löslich in Benzol. Zersetzt sich teilweise beim Eindampfen der Benzol-Lösung. — Bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd entsteht Phthalazin. Das Hydrochlorid reduziert beim Erwärmen FEHLINGsche Lösung und scheidet Gold aus Goldchlorid-Lösung ab. — $C_8H_{10}N_2+HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 231° (unter Schäumen). — Pikrat $C_8H_{10}N_2+C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Wasser). F: 159—160° (unter Schäumen).

Verbindung $C_8H_8O_2N_2$. *B.* Man versetzt die schwefelsaure Lösung von 1.2.3.4-Tetrahydro-phthalazin mit Natriumnitrit, filtriert den entstandenen schwefelgelben, krystallinischen Niederschlag ab, trocknet ihn wenige Minuten auf Ton, löst ihn in Essigester von —18° und stellt die Lösung in Eiswasser, wobei sich die Verbindung $C_8H_8O_2N_2$ unter Stickstoffentwicklung abscheidet (G., P., *B.* **26**, 2215). Prismen. Zersetzt sich an der Luft. Löslich in Alkalien. Liefert mit Methyljodid und Natriummethylat in Methanol eine Verbindung $C_9H_8ON_2$ [Krystalle; F: 62—63°; leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln].

2.3-Dibenzoyl-1.2.3.4-tetrahydro-phthalazin $C_{22}H_{18}O_2N_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot N\cdot CO\cdot C_6H_5}{CH_2\cdot N\cdot CO\cdot C_6H_5}$. *B.* Aus 1.2.3.4-Tetrahydro-phthalazin beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (G., P., *B.* **26**, 2214). — Nadeln (aus Alkohol). F: 207—208°.

3. ***1.2.3.4-Tetrahydro-chinazolin*** $C_8H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2-Thion-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin mit Natrium und Alkohol (BUSCH, *J. pr.* [2] **51**, 129). Das Hydrochlorid entsteht bei der Einw. von 40%igem Formaldehyd auf 2-Amino-benzylamin (Bd. XIII, S. 165) und nachfolgendem Behandeln des Reaktionsprodukts mit alkoh. Salzsäure (B., DIETZ, *J. pr.* [2] **53**, 418). Entsteht auch bei der Reduktion von 3.4-Dihydro-chinazolin (S. 137) mit 2,5%igem Natriumamalgam (GABRIEL, *B.* **36**, 811). — Blättchen (aus Benzol-Ligroin) oder Nadeln (aus Petroläther). F: 76° (G.), 78—79° (B. bei G.). Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 49—51° (G.). — Spaltet beim Kochen mit verd. Säuren Formaldehyd

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

ab (B., D.). — $C_8H_{10}N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 192° (B.), 193—195° (G.). Leicht löslich in Wasser (B.). — $2C_8H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. F: oberhalb 270° (B., D.). In Wasser leichter löslich als in Alkohol (B.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (G.).

3-Allyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin $C_{11}H_{14}N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot N\cdot CH_2\cdot CH:CH_2\\ NH\cdot CH_2\end{matrix}$. *B.* Bei der Reduktion von 3-Allyl-3.4-dihydro-chinazolin mit Natrium und siedendem Alkohol (PAAL, STOLLBERG, *J. pr.* [2] **48**, 574). — Öl von basischem Geruch. Kp: 270—272°. Zersetzt sich beim Aufbewahren. Fast unlöslich in Wasser. — Saures Oxalat $C_{11}H_{14}N_2 + C_2H_2O_4$. Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 164°. Mäßig löslich in kaltem Wasser.

3-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot N\cdot C_6H_5\\ NH\cdot CH_2\end{matrix}$. *B.* Bei der Reduktion von 3-Phenyl-3.4-dihydro-chinazolin (S. 137) (PAAL, BUSCH, *B.* **22**, 2693), von 3-[4-Chlor-phenyl]-3.4-dihydro-chinazolin (P., KRÜCKEBERG, *J. pr.* [2] **48**, 549) oder von 3-[4-Brom-phenyl]-3.4-dihydro-chinazolin (P., KOCH, *J. pr.* [2] **48**, 554) mit Natrium und Alkohol. Neben 3-Phenyl-3.4-dihydro-chinazolin bei der Reduktion von 3-Phenyl-chinazolon-(4) (Syst. No. 3568) mit Zinn und Salzsäure (KULISCH, *C.* **1899** I, 847). Bei der Reduktion von 3-Phenyl-2-thion-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin (Syst. No. 3567) (BUSCH, *B.* **25**, 2857) oder von 3-[2-Chlor-phenyl]-2-thion-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin (BU., BRUNNER, *J. pr.* [2] **52**, 376) mit Natrium und Alkohol. Aus der Verbindung $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot N(C_6H_5)\\ NH—CS\end{matrix}>NH$ (Syst. No. 3875) bei Einw. von Natrium und Alkohol (BU., *B.* **27**, 2902). Beim Kochen von [2-Amino-benzyl]-anilin (Bd. XIII, S. 166) mit 40%iger Formaldehyd-Lösung und alkoh. Kalilauge (BU., DIETZ, *J. pr.* [2] **53**, 420). — Nadeln (aus Alkohol). F: 117° (P., BU.; KU.), 119° (BU., *B.* **25**, 2858; **27**, 2902; P., KO.). Unzersetzt destillierbar (P., BU.). Leicht löslich in Äther, heißem Alkohol (BU., *B.* **25**, 2858) und anderen organischen Lösungsmitteln (P., BU.); leicht löslich in kalter verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure (BU., D.). — Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht 3-Phenyl-chinazolon-(4) neben einer (nicht näher untersuchten) Verbindung vom Schmelzpunkt 219° (P., BU.). Zerfällt bei der Destillation über Zinkstaub in Anilin und Benzonitril (P., BU.). Wird beim Kochen mit verd. Mineralsäuren gespalten (BU., D., *J. pr.* [2] **53**, 421). Die wäßr. Lösung des Hydrochlorids gibt mit salpetriger Säure ein rotes (nicht näher beschriebenes) Nitrosamin, das in Alkohol ziemlich leicht löslich ist und die LIEBERMANNsche Reaktion zeigt (P., BU.). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid erhält man eine (nicht näher beschriebene) Acetylverbindung (P., BU.). Liefert beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Pyridin [2-Benzamino-benzyl]-anilin (Bd. XIII, S. 170) und N-[2-Benzamino-benzyl]-benzanilid (Bd. XIII, S. 171) (HELLER, KÜHN, *B.* **37**, 3118). — Hydrochlorid. Hygroskopische Krystalle. Zersetzt sich beim Aufbewahren an feuchter Luft (P., BU.).

3-o-Tolyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin $C_{15}H_{16}N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\ NH\cdot CH_2\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von [2-Amino-benzyl]-o-toluidin (Bd. XIII, S. 167) mit 40%iger Formaldehyd-Lösung und alkoh. Kalilauge (BUSCH, DIETZ, *J. pr.* [2] **53**, 421). — Krystalle (aus Äther). F: 140°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in heißem Benzol. — Zersetzt sich beim Destillieren. Beim Behandeln mit konz. Salzsäure entsteht [2-Amino-benzyl]-o-toluidin-hydrochlorid.

3-p-Tolyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin $C_{15}H_{16}N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\ NH\cdot CH_2\end{matrix}$. *B.* Bei der Reduktion von 3-p-Tolyl-3.4-dihydro-chinazolin (S. 139) (PAAL, BUSCH, *B.* **22**, 2700) oder von 3-p-Tolyl-2-thion-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin (Syst. No. 3567) (BU., *B.* **25**, 2859) mit Natrium und Alkohol. Beim Behandeln von [2-Amino-benzyl]-p-toluidin (Bd. XIII, S. 167) mit 40%iger Formaldehyd-Lösung und alkoh. Kalilauge (BU., DIETZ, *J. pr.* [2] **53**, 421). — Nadeln (aus Alkohol). F: 127° (P., BU.; BU., D.). Sublimiert unter teilweiser Zersetzung (P., BU.). Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer in Alkohol und Äther (P., BU.). — Bei der Oxydation mit Permanganat entstehen 3-p-Tolyl-chinazolon-(4) (Syst. No. 3568) und wenig 4-[4-Oxo-3.4-dihydro-chinazolyl-(3)]-benzoesäure (Syst. No. 3568) (P., BU.). Liefert in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit ein rotes Nitrosamin [F: 100°; zersetzt sich bei höherer Temperatur; zeigt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion] (P., BU.). Spaltet beim Kochen mit verd. Mineralsäuren Formaldehyd ab (BU., D.).

3-β-Naphthyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin $C_{18}H_{16}N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot N\cdot C_{10}H_7\\ NH\cdot CH_2\end{matrix}$. *B.* Aus [2-Amino-benzyl]-β-naphthylamin (Bd. XIII, S. 167) und 40%iger Formaldehyd-

Lösung (BUSCH, BRAND, *J. pr.* [2] 52, 412). — Blättchen (aus Alkohol). F: 155—158°. Leicht löslich in heißem absolutem Alkohol und Chloroform, schwer in Eisessig und Benzol. Wird von verd. Säuren nicht verändert.

3-[2-Methoxy-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3}_{NH\cdot CH_2}$. *B.* Aus [2-Amino-benzyl]-o-anisidin (Bd. XIII, S. 381), Formaldehyd-Lösung und alkoh. Kalilauge (BUSCH, DIETZ, *J. pr.* [2] 53, 423). — Krystalle (aus Äther + Alkohol oder aus Ligroin). Schmilzt gegen 141—142°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwerer in Äther und Alkohol. — Zersetzt sich beim Destillieren. Verdünnte Schwefelsäure spaltet Formaldehyd ab.

3-[4-Methoxy-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3}_{NH\cdot CH_2}$. *B.* Bei der Reduktion von 3-[4-Methoxy-phenyl]-3.4-dihydro-chinazolin (S. 139) mit Alkohol und Natrium (PAAL, SCHILLING, *J. pr.* [2] 54, 288). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 134°. Leicht löslich in den meisten warmen organischen Lösungsmitteln. — Die Salze sind amorph.

3-[4-Äthoxy-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin $C_{16}H_{18}ON_2 = C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5}_{NH\cdot CH_2}$. *B.* Bei der Reduktion von 3-[4-Äthoxy-phenyl]-3.4-dihydro-chinazolin (S. 139) (PAAL, KÜTTNER, *J. pr.* [2] 48, 561) oder von 3-[4-Äthoxy-phenyl]-2-thion-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin (Syst. No. 3567) (BUSCH, HARTMANN, *J. pr.* [2] 52, 399) mit Natrium und Alkohol. — Blättchen (aus Äther). F: 124° (P., K.), 129° (BU., H.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Ligroin (P., K.).

3-[3-Amino-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin $C_{14}H_{15}N_3 = C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot N\cdot C_6H_4\cdot NH_2}_{NH\cdot CH_2}$. *B.* Bei der Reduktion von 3-[3-Amino-phenyl]-3.4-dihydro-chinazolin (S. 140) mit Natrium und siedendem Alkohol (PAAL, NEUBURGER, *J. pr.* [2] 48, 567). — Nadeln (aus verd. Alkohol), Blättchen (aus Äther). F: 156°. — $C_{14}H_{15}N_3 + 2HCl$. Nadeln. Zersetzt sich bei 210°. Leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol. — $C_{14}H_{15}N_3 + 2HCl + 2SnCl_2$. Gelbliche Krystalle. Zersetzt sich oberhalb 200°. Kaum löslich in Wasser, löslich in salzsäurehaltigem verdünntem Alkohol. — $C_{14}H_{15}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Braungelber Niederschlag. Zersetzt sich oberhalb 200°. Verändert sich beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol.

3-[4-Amino-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin $C_{14}H_{15}N_3 = C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot N\cdot C_6H_4\cdot NH_2}_{NH\cdot CH_2}$. *B.* Bei der Reduktion von 3-[4-Amino-phenyl]-3.4-dihydro-chinazolin (S. 141) mit Natrium und siedendem Alkohol (PAAL, POLLER, *J. pr.* [2] 54, 276). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 138°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwerer in Äther, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Ligroin und Wasser. Die Lösungen färben sich beim Aufbewahren an der Luft violett.

3-[2-Amino-benzyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin $C_{15}H_{17}N_3 = C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2}_{NH\cdot CH_2}$. *B.* Bei der Reduktion von 3-[2-Amino-benzyl]-2-thion-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin (Syst. No. 3567) mit Natrium und Alkohol (BUSCH, BIRK, LEHRMANN, *J. pr.* [2] 55, 365). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 88—89°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, etwas schwerer in Äther. — Bei Einw. von salpetriger Säure entsteht eine Diazoverbindung, die mit β-Naphthol einen roten Azofarbstoff gibt. — $C_{15}H_{17}N_3 + HCl$. Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 300°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser. — $2C_{15}H_{17}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelb, krystallinisch. Schmilzt oberhalb 300°.

4. ***Äthylen-o-phenylen-diamin, 1.2.3.4-Tetrahydro-chinoxalin*** $C_8H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 15-stündigem Erhitzen von Brenzcatechin mit Äthylendiaminhydrat auf 200—210° (MERZ, RIS, *B.* 20, 1191). Bei der Reduktion von Chinoxalin (S. 176) mit überschüssigem Natrium und siedendem Alkohol (M., R., *B.* 20, 1196). Entsteht auch beim Erhitzen von 1.4-Dibenzolsulfonyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin (S. 107) mit starker Salzsäure auf 160—170° (HINSBERG, STRUPLER, *A.* 287, 225). — Blättchen (aus Wasser, Äther oder besser Petroläther). F: 96,5—97° (M., R.; H., ST.). Kp: 288,5—289,5° (M., R.). Sehr leicht löslich in Äther, leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol und heißem Wasser, schwer in siedendem Petroläther (M.,

[Formel: Benzolring mit NH·CH₂ / NH·CH₂]

R.). — Mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung entsteht Chinoxalin (M., R.). Liefert beim Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 1.4-Diacetyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin (R., *B.* **21**, 378). — Eisenchlorid färbt die konzentrierte wäßrige Lösung violett, die verd. Lösung blau (M., R.). — $2C_8H_{10}N_2 + 3HCl$. Blättchen (aus Alkohol + Äther). Schmilzt etwas oberhalb 150° (Zers.) (R.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Pikrat $3C_8H_{10}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Schmilzt etwas oberhalb 120° (Zers.) (M., R.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Benzol. — Oxalat $2C_8H_{10}N_2 + C_2H_2O_4$. Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: ca. 184° (Zers.) (M., R.). Schwer löslich in Alkohol, leichter in Wasser.

1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin $C_9H_{12}N_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH-CH_2\\ N(CH_3)\cdot CH_2\end{matrix}\right.$. *B.* Aus 1.2.3.4-Tetrahydro-chinoxalin beim Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid auf 100—110° (Ris, *B.* **21**, 381). Neben anderen Verbindungen bei der trocknen Destillation von 1.4-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin-mono-jodmethylat (s. u.) (R.). — Hellgelbes Öl. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Petroläther, sehr schwer in siedendem Wasser. — Färbt sich beim Aufbewahren an der Luft dunkel. Gibt in Wasser mit wenig Eisenchlorid eine blaue Färbung, die auf weiteren Zusatz von Eisenchlorid rotviolett wird; auf Zusatz von konz. Salzsäure geht die rotviolette Farbe in Grün über.

1.4-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin-mono-hydroxymethylat $C_{11}H_{18}ON_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N(CH_3)-CH_2\\ N(CH_3)_2(OH)\cdot CH_2\end{matrix}\right.$. *B.* Das Jodid entsteht bei 6-stündigem Erhitzen von 1 Tl. 1.2.3.4-Tetrahydro-chinoxalin mit 4 Tln. Methyljodid und 6 Tln. Methanol auf 100—110° (Ris, *B.* **21**, 379). — Sirupartige Masse. Reagiert stark alkalisch. — Jodid $C_{11}H_{17}N_2\cdot I$. Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 200° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in kochendem Wasser, leicht in heißem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Wird durch Kochen mit Natronlauge oder Salzsäure nicht zersetzt. — $2C_{11}H_{17}N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser und absol. Alkohol. Wird bei 100° grünlichgelb.

1.4-Diacetyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin $C_{12}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\\ N(CO\cdot CH_3)\cdot CH_2\end{matrix}\right.$. *B.* Bei 1-stündigem Kochen von 1.2.3.4-Tetrahydro-chinoxalin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (Ris, *B.* **21**, 378). — Krystalle (aus Äther). F: 144°. Kp: ca. 350° (unkorr.; Zers.). Löslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, sehr schwer in Äther.

1.4-Dibenzolsulfonyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin $C_{20}H_{18}O_4N_2S_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\\ N(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Erwärmen von N.N'-Dibenzolsulfonyl-o-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 25) mit Äthylenbromid und alkoh. Natriumäthylat-Lösung (Hinsberg, Strupler, *A.* **287**, 225). — Krystalle (aus starker Essigsäure). F: 180°.

1.4-Dinitroso-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin $C_8H_8O_2N_4 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}N(NO)\cdot CH_2\\ N(NO)\cdot CH_2\end{matrix}\right.$. *B.* Bei Einw. von Natriumnitrit auf 1.2.3.4-Tetrahydro-chinoxalin in salzsaurer Lösung bei 0° (Hinsberg, Strupler, *A.* **287**, 226). — Hellgelbe, mikroskopische Nädelchen (aus Chloroform + Ligroin). F: 168° (Zers.).

5. ***N.N'-Äthyliden-o-phenylendiamin, 2-Methyl-benzimidazolin*** $C_8H_{10}N_2$, Formel I.

I. $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}NH\\ NH\end{matrix}\right\rangle CH\cdot CH_3$ II. $BrC_6H_3\left\langle\begin{matrix}NBr\\ NH\end{matrix}\right\rangle CBr\cdot CH_3$

2.3.4-Tribrom-2-methyl-benzimidazolin $C_8H_7N_2Br_3$, Formel II. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus 1 Mol 2-Methyl-benzimidazol (S. 145) und 2 Mol Brom in kaltem Eisessig (Baczyński, Niementowski, *C.* **1902** II, 940). — $C_8H_7N_2Br_3 + HBr$. Orangefarbene Kryställchen. F: 163°. Geht bei langsamem Erhitzen in ein farbloses Salz über. Beim Kochen mit wasserfreiem Benzol oder Anilin oder beim Behandeln mit wäßr. Kaliumjodid-Lösung entsteht 4(bezw. 7)-Brom-2-methyl-benzimidazol (S. 147), beim Behandeln mit Wasser erhält man 4.6(bezw. 5.7)-Dibrom-2-methyl-benzimidazol (S. 148).

2.3.4.6-Tetrabrom-2-methyl-benzimidazolin $C_8H_6N_2Br_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus 4(bezw. 7)-Brom-2-methyl-benzimidazol (S. 147) oder 5(bezw. 6)-Brom-2-methyl-benzimidazol (S. 147) und Brom in kaltem Eisessig (Baczyński, Niementowski, *C.* **1902** II, 940). — $C_8H_6N_2Br_4 + HBr$. Orangefarben.

$Br_2C_6H_2\left\langle\begin{matrix}NBr\\ NH\end{matrix}\right\rangle CBr\cdot CH_3$

Liefert beim Erhitzen eine farblose, bei 270° noch nicht schmelzende Substanz. Beim Kochen mit Benzol oder beim Behandeln mit Kaliumjodid-Lösung entsteht 4.6(bezw. 5.7)-Dibrom-2-methyl-benzimidazol (S. 148), bei der Behandlung mit heißem Wasser erhält man Tribrom-2-methyl-benzimidazol (S. 148).

2.3.4.5.6(oder 2.3.4.6.7)-Pentabrom-2-methyl-benzimidazolin oder 1.2.4.5.6(oder 1.2.4.6.7)-Pentabrom-2-methyl-benzimidazolin $C_8H_5N_2Br_5 = C_6HBr_3<{NBr \atop NH}>CBr \cdot CH_3$. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus Tribrom-2-methyl-benzimidazol (S. 148) und Brom bei Wasserbadtemperatur (B., N., *C.* **1902** II, 940). — $C_8H_5N_2Br_5 + HBr$. Orangefarben. Liefert beim Kochen mit Wasser 4.5.6.7-Tetrabrom-2-methyl-benzimidazol (S. 148).

6. ***2-Methyl-x.x-dihydro-[pyrrolo-2'.3':3.4-pyridin]*** [1]**,** ***Dihydroapoharmin*** $C_8H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Erhitzen von Apoharmin (S. 152) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,75) und amorphem Phosphor auf 155—165° (O. FISCHER, *B.* **22**, 641). — Tafeln (aus Äther + Petroläther), ätherhaltige Krystalle (aus Äther). F: 48° bis 49°; Kp: 262° (O. F.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in heißem Eisessig Apoharmin (O. F., BUCK, *B.* **38**, 334). Gibt mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure ein Nitrosamin (s. u.) (O. F.). — Fluoresciert in verd. Schwefelsäure mit violetter Farbe (O. F.). Die salzsaure Lösung färbt einen Fichtenspan in der Kälte tieforange (O. F.). — $C_8H_{10}N_2 + HCl$. Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (O. F.). — $C_8H_{10}N_2 + HCl + AuCl_3$. Rotbraune Nadeln. F: 149° (Aufschäumen) (O. F.). Schwer löslich in Wasser. Die wäßr. Lösung zersetzt sich beim Kochen. — $C_8H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Prismen. Verwittert an der Luft (O. F.). — Pikrat $C_8H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen. F: 198° (O. F., BU.).

1'-Nitroso-2-methyl-x.x-dihydro-[pyrrolo-2'.3':3.4-pyridin] [1]**, N-Nitroso-dihydroapoharmin** $C_8H_9ON_3 = C_8H_9N_2 \cdot NO$. *B.* Aus Dihydroapoharmin (s. o.) und Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure (O. FISCHER, *B.* **22**, 642). — Nadeln (aus Wasser). F: 134—135°. Sublimiert auf dem Wasserbad unzersetzt.

3. Stammkerne $C_9H_{12}N_2$.

1. ***N.N'-Benzal-äthylendiamin, 2-Phenyl-imidazolidin*** $C_9H_{12}N_2 = {H_2C \cdot NH \atop H_2C \cdot NH}>CH \cdot C_6H_5$.

1.2.3-Triphenyl-imidazolidin $C_{21}H_{20}N_2 = {H_2C \cdot N(C_6H_5) \atop H_2C \cdot N(C_6H_5)}>CH \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit N.N'-Diphenyl-äthylendiamin (Bd. XII, S. 543) bis zum Sieden (MOOS, *B.* **20**, 732). — Nadeln (aus Alkohol). F: 137°. Destilliert unzersetzt. Wird durch verd. Salzsäure sofort in Benzaldehyd und N.N'-Diphenyl-äthylendiamin gespalten.

1.3-Bis-benzalamino-2-phenyl-imidazolidin $C_{23}H_{22}N_4 = {H_2C \cdot N(N:CH \cdot C_6H_5) \atop H_2C \cdot N(N:CH \cdot C_6H_5)}>CH \cdot C_6H_5$. Diese Formel besitzt vielleicht die Verbindung $C_{23}H_{22}N_4$, Bd. VII, S. 209.

3.3'-Bis-benzalamino-2.2'-diphenyl-diimidazolidyl-(1.1') $C_{32}H_{32}N_6 = $
$C_6H_5 \cdot CH:N \cdot N \cdot CH(C_6H_5) \cdot H_2C — CH_2 > N \cdot N < CH(C_6H_5) \cdot N \cdot N:CH \cdot C_6H_5 \cdot CH_2 — CH_2$. Diese Formel besitzt vielleicht die Verbindung $C_{32}H_{32}N_6$, Bd. VII, S. 209.

2. ***N.N'-Methylen-o-xylylendiamin*** $C_9H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel.

N.N'-Diphenyl-N.N'-methylen-o-xylylendiamin $C_{21}H_{20}N_2 = C_6H_4<{CH_2 \cdot N(C_6H_5) \atop CH_2 \cdot N(C_6H_5)}>CH_2$. *B.* Beim Erhitzen einer alkoh. Lösung von N.N'-Diphenyl-o-xylylendiamin (Bd. XIII, S. 180) mit 40%iger Formaldehyd-Lösung bis zum Sieden (SCHOLTZ, JAROSS, *B.* **34**, 1508). — Nadeln (aus Alkohol). F: 196°. Schwer löslich in Alkohol

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

N.N′-Di-p-tolyl-N.N′-methylen-o-xylylendiamin $C_{23}H_{24}N_2$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)}{CH_2\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)}>CH_2$. *B.* Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von N.N′-Di-p-tolyl-o-xylylendiamin (Bd. XIII, S. 180) mit 40%iger Formaldehyd-Lösung (SCHOLTZ, JAROSS, *B.* **34**, 1509). — Blättchen (aus Alkohol). F: 159—160°.

3. ***Trimethylen-o-phenylen-diamin*** $C_9H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von N.N′-Dibenzolsulfonyl-[trimethylen-o-phenylen-diamin] mit konz. Salzsäure auf 160° (HINSBERG, STRUPLER, *A.* **287**, 227). — Blättchen (aus Ligroin). F: 102°. Kp: 290—300°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, löslich in Wasser. — Wird durch Erwärmen mit Benzolsulfochlorid in Benzol in N.N′-Dibenzolsulfonyl-[trimethylen-o-phenylen-diamin] zurückverwandelt. Wird durch Eisenchlorid violettrot gefärbt.

[Formel: Benzolring mit NH·CH₂ / NH·CH₂ > CH₂]

N.N′-Dibenzolsulfonyl-[trimethylen-o-phenylen-diamin] $C_{21}H_{20}O_4N_2S_2$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2}{N(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot CH_2}>CH_2$. *B.* Aus N.N′-Dibenzolsulfonyl-o-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 25) und Trimethylenbromid in Gegenwart von Kalilauge (HINSBERG, STRUPLER, *A.* **287**, 226). — Krystalle (aus Eisessig). F: 204—205°. Mäßig löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser und Alkali. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 160° Trimethylen-o-phenylen-diamin; erhitzt man auf 170°, so bilden sich o-Phenylendiamin und andere Zersetzungsprodukte.

N.N′-Dinitroso-[trimethylen-o-phenylen-diamin] $C_9H_{10}O_2N_4$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(NO)\cdot CH_2}{N(NO)\cdot CH_2}>CH_2$. *B.* Durch Behandeln von Trimethylen-o-phenylen-diamin mit Natriumnitrit und Salzsäure bei 0° (HINSBERG, STRUPLER, *A.* **287**, 228). — Krystalle (aus Chloroform + Ligroin). F: ca. 120°. Gibt die LIEBERMANNsche Reaktion.

4. ***1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-phthalazin*** $C_9H_{12}N_2$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \text{——} NH}{CH(CH_3)\cdot NH}$. *B.* Bei der Reduktion von jodwasserstoffsaurem 1-Methyl-phthalazin in wäßrig-alkalischer Lösung mit 2,5%igem Natriumamalgam oder in alkoh. Lösung mit metallischem Natrium (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* **30**, 3030, 3031). — Flüssigkeit von terpentinähnlichem Geruch. Mit Wasserdampf destillierbar. — $C_9H_{12}N_2$ + HCl. Tafeln (aus Alkohol). F: 190°. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_9H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Stäbchen oder Spieße. F: 146° (Zers.).

Dibenzoylderivat $C_{23}H_{20}O_2N_2$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \text{——} N\cdot CO\cdot C_6H_5}{CH(CH_3)\cdot N\cdot CO\cdot C_6H_5}$. *B.* Beim Behandeln von 1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-phthalazin mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* **30**, 3030). — Nadeln (aus Alkohol). F: 185°.

5. ***2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin*** $C_9H_{12}N_2$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot NH}{NH\cdot CH\cdot CH_3}$. *B.* Durch Reduktion von 2-Methyl-3.4-dihydro-chinazolin (S. 155) in wäßr. Lösung mit Natriumamalgam (GABRIEL, *B.* **36**, 812). — Zähes Öl von benzonitrilartigem Geruch; schmeckt bitter. Löslich in Wasser mit stark alkal. Reaktion. — Wird von Salzsäure zu 2-Amino-benzylamin (Bd. XIII, S. 165) und Acetaldehyd aufgespalten. — Pikrat $C_9H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 175°, schmilzt bei 179°.

3-Phenyl-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin $C_{15}H_{16}N_2$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot N\cdot C_6H_5}{NH\cdot CH\cdot CH_3}$. *B.* Bei der Reduktion einer heißen konzentrierten alkoholischen Lösung von 3-Phenyl-2-methyl-3.4-dihydro-chinazolin (S. 155) mit viel überschüssigem Natrium (PAAL, KRECKE, *B.* **24**, 3057). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 94—95°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln und in Mineralsäuren.

Acetylderivat $C_{17}H_{18}ON_2$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2 \text{——} N\cdot C_6H_5}{N(CO\cdot CH_3)\cdot CH\cdot CH_3}$. *B.* Beim Behandeln von 3-Phenyl-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin mit Essigsäureanhydrid (PAAL, KRECKE, *B.* **24**, 3058). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 120,5°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln.

3-[4-Nitro-phenyl]-2-chlor-6-nitro-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin $C_{15}H_{13}O_4N_4Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut-alkoholische Suspension von 3-[4-Nitro-phenyl]-6-nitro-2-oxy-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin (Syst. No. 3508) (STILLICH, *B.* **36**, 3121). — Rhomboeder. Zersetzt sich oberhalb 300°.

$O_2N\cdot C_6H_3\langle^{CH_2-N\cdot C_6H_4\cdot NO_2}_{NH-CCl\cdot CH_3}$

6. ***6-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin*** $C_9H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel.

$CH_3\cdot C_6H_3\langle^{CH_2-NH}_{NH-CH_2}$

3-p-Tolyl-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin $C_{16}H_{18}N_2 = CH_3\cdot C_6H_3\langle^{CH_2\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CH_3}_{NH\cdot CH_2}$. *B.* Bei der Reduktion von 3-p-Tolyl-6-methyl-3.4-dihydro-chinazolin (S. 156) mit Natrium in absol. Alkohol (v. WALTHER, BAMBERG, *J. pr.* [2] **73**, 214). Bei der Reduktion von 3-p-Tolyl-2-methylmercapto-6-methyl-3.4-dihydro-chinazolin (Syst. No. 3509) mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure (v. W., B., *J. pr.* [2] **73**, 227). — Nadeln. F: 138°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, etwas schwerer in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Hydrochlorid. Würfel. — Sulfat. Nadeln. — Nitrat. Gelbliche Nadeln. — $2C_{16}H_{18}N_2+2HCl+PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Eisessig), braune Krystalle (aus Alkohol). F: 203—205°. — Pikrat $C_{16}H_{18}N_2+C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 200°. Färbt sich an der Luft rot.

3-p-Tolyl-1.6-dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin $C_{17}H_{20}N_2 = CH_3\cdot C_6H_3\langle^{CH_2-N\cdot C_6H_4\cdot CH_3}_{N(CH_3)\cdot CH_2}$. *B.* Beim Erhitzen von 3-p-Tolyl-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf 100° (v. WALTHER, BAMBERG, *J. pr.* [2] **73**, 216). — Tafeln (aus Ligroin und wenig Alkohol). F: 155°. — Hydrochlorid. Quadratische Tafeln. — Hydrojodid. Prismen. — Chloroplatinat. Krystallbüschel.

7. ***Propylen-o-phenylen-diamin, 2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin*** $C_9H_{12}N_2 = C_6H_4\langle^{NH\cdot CH_2}_{NH\cdot CH\cdot CH_3}$. *B.* Beim Erhitzen von Brenzcatechin mit Propylendiamin im Rohr auf 200° (RIS, *B.* **21**, 382). — Blättchen (aus Petroläther). F: 72°. Kp: 283—284°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Petroläther. Die wäßr. Lösung wird durch wenig Eisenchlorid blau gefärbt, durch mehr Eisenchlorid wird die Färbung violett. — $2C_9H_{12}N_2+3HCl$. Krystallpulver. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther. — Pikrat $3C_9H_{12}N_2+2C_6H_3O_7N_3$. Schwefelgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 160—161° (Zers.). Fast unlöslich in kaltem Benzol.

8. ***3-α-Pyrrolidyl-pyridin, 2-β-Pyridyl-pyrrolidin, Nornicotin*** $C_9H_{12}N_2$, Formel I.

I. $C_5H_4N\cdot HC\langle^{H_2C-CH_2}_{NH-CH_2}$ II. $Py\cdot HC\langle^{H_2C-CH_2}_{N(CH_3)\cdot CH_2}$

a) ***l-Nornicotin*** [1]) $C_9H_{12}N_2$, Formel I.

Linksdrehendes 3-[N-Methyl-α-pyrrolidyl]-pyridin, linksdrehendes 1-Methyl-2-β-pyridyl-pyrrolidin, l-Nicotin $C_{10}H_{14}N_2$, Formel II.

Geschichtliches.

VAUQUELIN (*A. ch.* **71** [1809], 146) erhielt als erster aus den Tabakblättern eine physiologisch wirksame, mit Wasserdampf flüchtige Base. POSSELT, REIMANN (*Geigers Magazin f. Pharmacie* **23** [1828], 146; *Berzelius' Jahresber.* **10**, 194) beschrieben sie genauer und nannten sie Nicotin. Die Zusammensetzung des Nicotins wurde von BARRAL (*A. ch.* [3] **7**, 153; **20**, 346) und MELSENS (*A. ch.* [3] **9**, 470; *A.* **49**, 358) ermittelt, die Konstitutionsformel von PINNER (*B.* **26**, 294; *Ar.* **231**, 440) aufgestellt und durch die Synthesen von PICTET, CRÉPIEUX (*B.* **28**, 1911; **31**, 2018; PI., ROTSCHY, *B.* **37**, 1225) und SPÄTH, BRETSCHNEIDER (*B.* **61** [1928], 328) bestätigt.

Vorkommen, Bildung und Darstellung.

V. Als Hauptalkaloid, an Äpfelsäure und Citronensäure gebunden, in den Blättern von Nicotiana Tabacum L., Nicotiana rustica L. und anderen Nicotiana-Arten (POSSELT, REIMANN, *Geigers Magazin f. Pharmacie* **23**, 146, 157; *Berzelius' Jahresber.* **10**, 197; vgl. WEHMER,

[1]) Als ein l-Nornicotin enthaltendes Gemisch erwies sich zufolge der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von EHRENSTEIN, *Ar.* **269**, 638 das von PICTET, ROTSCHY, *B.* **34**, 697 beschriebene Nicotein.

Die Pflanzenstoffe, 2. Aufl., Bd. II [Jena 1931], S. 1111 ff.), in geringerer Menge auch in der Wurzelrinde und anderen Teilen der Tabakpflanze (Detoni, *Justs Botanischer Jahresbericht* **21** [1893], 323; vgl. a. Czapek, Biochemie der Pflanzen, 2. Aufl., Bd. III [Jena 1921], S. 279; Seka in Kleins Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. IV [Wien 1933], S. 542). Der Gehalt der Tabakblätter an Nicotin steigt während der Wachstumsperiode der Pflanze (Kissling, *Ch. Z.* **26**, 673). Der Nicotingehalt des Tabaks schwankt je nach Herkunft, Jahrgang usw. innerhalb ziemlich weiter Grenzen (von ca. 0,5% bis zu mehreren Prozenten) (vgl. Schloesing, *A. ch.* [3] **19**, 236; Ki., *Fr.* **21**, 88, 89; *Ch. Z.* **24**, 499; **28**, 776; Fesca, Imai, *Landwirtschaftliche Jahrbücher* **17**, 342; Sinnhold, *Ar.* **236**, 522; Keller, *C.* **1898** II, 389; Pontag, *C.* **1903** II, 729; Tóth, *Z. Ang.* **17**, 1821; Mc Crae, *Ch. Z.* **31**, 46). Über Anbau und Verarbeitung des Tabaks vgl. Ki., Handbuch der Tabakkunde, des Tabakbaues und der Tabakfabrikation [Berlin 1925].

B. Durch Spaltung von dl-Nicotin mittels einer konzentrierten wäßrigen Lösung von d-Weinsäure; aus der Lösung krystallisiert das weinsaure Salz des l-Nicotins aus, während das Salz des d-Nicotins gelöst bleibt (Pictet, Rotschy, *B.* **37**, 1230; vgl. Pi., *C. r.* **137**, 862). Aus [l-Nicotin]-N(Pl)-oxyd (S. 115) beim Erwärmen mit Zinkstaub + Essigsäure (Pinner, *Ar.* **231**, 394), beim Einleiten von schwefliger oder salpetriger Säure in die wäßr. Lösung oder Erhitzen mit Natriumnitrit + Salzsäure auf 100° (Auerbach, Wolffenstein, *B.* **34**, 2413).

Darst. aus den Tabakblättern: Man läßt zerkleinerte Tabakblätter mit Wasser 24 Stdn. stehen, erhitzt dann eine 1/2 Stde. mit überhitztem Wasserdampf, konzentriert die wäßr. Auszüge auf 1/3 ihres Volumens, versetzt mit gelöschtem Kalk (10% vom Gewicht des Tabaks an CaO) und destilliert mit überhitztem Wasserdampf, solange das Destillat noch riecht; man dampft das mit Oxalsäure angesäuerte Destillat zu dünnem Sirup ein, zerlegt das Oxalat mit konz. Kalilauge, hebt das Rohnicotin ab und schüttelt die Mutterlauge mit Äther; die äther. Lösung wird eingedampft, der Rückstand mit dem abgehobenen Nicotin vereinigt und im Wasserstoffstrom destilliert (Laiblin, *A.* **196**, 130). *Darst.* aus Tabakextrakten: Pinner, *Ar.* **231**, 382; Pictet, Rotschy, *B.* **34**, 696; Gattermann-Wieland, Die Praxis des organischen Chemikers, 22. Aufl. [Berlin und Leipzig 1930], S. 389. Technische Darstellung: J. Schwyzer, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte [Berlin 1931], S. 351 ff. — *Reinigung* des Rohnicotins durch Fällung aus äther. Lösung mit Oxalsäure: Schloesing, *A. ch.* [3] **19**, 232; *J.* **1847/48**, 612; Lai., *A.* **196**, 132. Zur Reinigung eignet sich die Überführung in das Zinkchlorid-Doppelsalz und fraktionierte Krystallisation desselben aus Wasser oder verd. Alkohol (Ratz, *M.* **26**, 1246). Reinigung durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck: Ratz, *M.* **26**, 1244. Trennung von den Nebenalkaloiden des Tabaks: Pictet, Rotschy, *B.* **34**, 696.

Physikalische Eigenschaften.

Farblose Flüssigkeit von narkotischem Geruch; riecht in reinem Zustande nicht tabakähnlich (Laiblin, *A.* **196**, 133). Sehr hygroskopisch (Schloesing, *A. ch.* [3] **19**, 238; Pictet, Rotschy, *B.* **37**, 1231). Wird bei —10° noch nicht fest (Barral, *A. ch.* [3] **7**, 153). $Kp_{730,8}$: 246,1—246,2° (korr.) (Pi., Ro., *B.* **37**, 1231); $Kp_{719,8}$: 246,2° (korr.) (Ratz, *M.* **26**, 1251); Kp_{18}: 124—125° (Brühl, *Ph. Ch.* **16**, 211). Verflüchtigt sich schon bei Zimmertemperatur; flüchtig mit Wasserdampf (Posselt, Reimann, *Geigers Magazin f. Pharmacie* **23**, 150, 151; *Berzelius' Jahresber.* **10**, 196). D_4^{10}: 1,0180; D_4^{20}: 1,0097 (Pi., Ro., *B.* **37**, 1231); D_4^{20}: 1,0092 (Ratz, *M.* **26**, 1250), 1,0099 (Winther, *Ph. Ch.* **60**, 567); $D_4^{20,4}$: 1,0121 (Br., *Ph. Ch.* **16**, 218). Viscosität (in g/cm sec) bei 20°: 0,04536 (Tsakalotos, *Bl.* [4] **5**, 400; *Ph. Ch.* **68**, 37). Spezifische Wärme zwischen 13,5° und 43°: Colson, *A. ch.* [6] **19**, 408. Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 1426 kcal/Mol (Berthelot, André, *C. r.* **128**, 967; *A. ch.* [7] **17**, 445). n_D^{20}: 1,5282 (Landolt, *A.* **189**, 323), 1,5270 (Semmler, *B.* **37**, 2429), 1,5289 (Ts., *Bl.* [4] **5**, 398). $n_\alpha^{20,4}$: 1,5198; $n_D^{20,4}$: 1,5239; $n_\gamma^{20,4}$: 1,5439 (Br., *Ph. Ch.* **16**, 218). $[\alpha]_D^{20}$: —166,4° (Pi., Ro., *B.* **37**, 1231, 1232 Anm. 3), —166,6° (Přibram, Glücksmann, *M.* **18**, 317), —169,5° (Ratz, *M.* **26**, 1250). Drehungsvermögen des Nicotins zwischen 17° und 121°: Winther, *Ph. Ch.* **60**, 567. Rotationsdispersion: Gennari, *G.* **25** II, 253; *Ph. Ch.* **19**, 131. — Nicotin mischt sich mit Wasser in jedem Verhältnis bei Temperaturen unterhalb 60° und oberhalb 210°; zwischen diesen Temperaturen ist die Mischbarkeit beschränkt (Hudson, *Ph. Ch.* **47**, 113); zur gegenseitigen Mischbarkeit von Nicotin und Wasser vgl. a. Ts., *C. r.* **148**, 1326; *Bl.* [4] **5**, 398. Durch starke Alkalilauge wird Nicotin aus der wäßr. Lösung abgeschieden (Pinner, *B.* **27**, 1055). Leicht löslich in Alkohol und Äther; wird der wäßr. Lösung durch Äther entzogen (Po., Rei.; Ortigosa, *A.* **41**, 116). Beim Mischen von Nicotin mit Wasser tritt Volumkontraktion ein; die Dichte der Nicotin-Wasser-Gemische nimmt mit steigendem Wassergehalt zu (Skalweit, *B.* **14**, 1809) und erreicht bei einer Konzentration von 69% (Př., Gl., *M.* **18**, 321; vgl. Landolt, *A.* **189**, 322), 72% (Ts., *C. r.* **148**, 1326; *Bl.* [4] **5**, 400) Nicotin ein Maximum. Die Kurve der Viscositätskoeffizienten von Gemischen des Nicotins mit Wasser

zeigt ein Maximum bei 78% Nicotingehalt; Viscosität der Nicotin-Wasser-Gemische bei 20°: Ts., *C. r.* **148**, 1326; *Bl.* [4] **5**, 400; *Ph. Ch.* **68**, 37. Beim Mischen von Nicotin mit Wasser tritt starke Wärmeentwicklung ein (LAN., *A.* **189**, 321); Wärmetönung beim Mischen von Nicotin mit Wasser: COLSON, *A. ch.* [6] **19**, 409; BE., A., *C. r.* **128**, 967; *A. ch.* [7] **17**, 445. Brechungsindices der Gemische von Nicotin mit Wasser: LAN., *A.* **189**, 323; Ts., *Bl.* [4] **5**, 401, der Gemische mit Alkohol: LAN., *A.* **189**, 323. Drehungsvermögen der Gemische von Nicotin mit Wasser: LAN., *A.* **189**, 322; POPOVICI, *H.* **13**, 447; PŘ., GL., *M.* **18**, 321; vgl. Ts., *Bl.* [4] **5**, 402. Drehungsvermögen von Nicotin in Methanol: WINTHER, *Ph. Ch.* **60**, 569, in Äthylalkohol: LAN., *A.* **189**, 320, bei tiefen Temperaturen: DEWAR, *C.* **1908** I, 1247, in Äthylenbromid: WI., *Ph. Ch.* **60**, 570, in Formamid: WI., *Ph. Ch.* **60**, 568, in Benzol: NASINI, PEZZOLATO, *G.* **23** I, 52. Rotationsdispersion von Nicotin in verschiedenen Lösungsmitteln: GE., *G.* **25** II, 253, 254; *Ph. Ch.* **19**, 131; WI., *Ph. Ch.* **60**, 570. Elektrische Leitfähigkeit in Wasser: NA., PE., *G.* **23** I, 45, in flüssigem Schwefelwasserstoff: STEELE, MCINTOSH, ARCHIBALD, *Ph. Ch.* **55**, 158. Wärmetönung bei der Neutralisation mit Salzsäure und mit Schwefelsäure: COLSON, *A. ch.* [6] **19**, 411. Die Salze des Nicotins sind im Gegensatz zur freien Base in wäßr. Lösung rechtsdrehend (SCHWEBEL, *B.* **15**, 2853). Ein äquimolekulares Gemisch von Nicotin und Essigsäure dreht in wäßr. Lösung, wenn der Wassergehalt mehr als 5 Mol H_2O auf 1 Mol Nicotin beträgt, nach rechts, bei geringerem Wassergehalt oder in Alkohol oder Benzol nach links (NA., PE., *G.* **23** I, 53; vgl. SCHWEBEL, *B.* **15**, 2852). Rotationsdispersion dieses Gemisches und der wäßr. Lösungen von Nicotinsalzen: GE., *G.* **25** II, 254; *Ph. Ch.* **19**, 131, 132. Verhalten von salzsaurem Nicotin in wäßriger neutraler oder salzsaurer Lösung bei der Extraktion mit Chloroform: SIMMER, *Ar.* **244**, 675.

Chemisches und biochemisches Verhalten.

Nicotin zersetzt sich beim Aufbewahren unter Bräunung (BARRAL, *A. ch.* [3] **7**, 152; PŘIBRAM, GLÜCKSMANN, *M.* **18**, 318), ist aber in zugeschmolzenen Röhren im Dunkeln haltbar (SCHWEBEL, *B.* **15**, 2850). Bei anhaltendem Erhitzen von Nicotin-monohydrochlorid oder -sulfat in wäßr. Lösung im Rohr auf 200—210° erfolgt Umwandlung in dl-Nicotin (PICTET, ROTSCHY, *B.* **33**, 2353). Beim Leiten von Nicotindampf durch ein rotglühendes Rohr erhält man im wesentlichen 3-Propyl-pyridin (?) (Bd. XX, S. 247), daneben niedrigere Pyridinhomologe, Pyridin, Methan, Äthan, Äthylen, Propylen und Wasserstoff (CAHOURS, ÉTARD, *C. r.* **90**, 280; **92**, 1082; *Bl.* [2] **34**, 456; *J.* **1881**, 928). Einw. der dunklen elektrischen Entladung auf Nicotin in Gegenwart von Stickstoff: BERTHELOT, *C. r.* **126**, 784. Nicotin wird durch Wasserstoffperoxyd zu l-Nicotin-N(Pl)-oxyd (S. 115) oxydiert (PINNER, WOLFFENSTEIN, *B.* **24**, 63; PIN., *Ar.* **231**, 390; **233**, 580; vgl. AUERBACH, WO., *B.* **34**, 2411). Bei der Einw. von Ferricyankalium und Kalilauge in der Wärme entsteht Nicotyrin (S. 185) (CA., É., *C. r.* **90**, 279; *Bl.* [2] **34**, 454). Dieses erhält man bequemer durch Erhitzen von Nicotin mit Silberoxyd und Wasser (BLAU, *B.* **27**, 2537); daneben entstehen N-Methyl-pyrrolidin (Bd. XX, S. 4) und andere Produkte (PIC., *B.* **38**, 1951). Einw. von Quecksilberoxyd bei 240°: É., *C. r.* **97**, 1220. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat-Lösung (LAIBLIN, *B.* **10**, 2136; *A.* **196**, 137), mit Chromschwefelsäure (HUBER, *A.* **141**, 271; *B.* **3**, 849; WEIDEL, *A.* **165**, 346) oder mit rauchender Salpetersäure (WEI., *A.* **165**, 331) entsteht Nicotinsäure. Reduzierende Wirkung von Nicotin auf verschiedene Metallsalze: SIMMER, *Ar.* **244**, 681. Beim Erhitzen von Nicotin mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 260—270° entsteht Dihydronicotin (S. 101) (É., *C. r.* **97**, 1219; *J.* **1883**, 1337). Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol werden als Hauptprodukte Hexahydronicotin (S. 37) und Oktahydrometanicotin (Bd. XXII, S. 424) gebildet (BLAU, *M.* **13**, 341; *B.* **26**, 629, 1031; vgl. LIEBRECHT, *B.* **19**, 2590; PIN., *B.* **26**, 768; MAASS, HILDEBRANDT, *B.* **39**, 3697). Beim Stehenlassen von Nicotin mit Brom in Essigsäure entsteht das Perbromid des bromwasserstoffsauren Dibromcotinins (Formel I) (Syst. No. 3567); erhitzt man mit Brom und wäßr. Bromwasserstoffsäure auf 100°, so erhält man bromwasserstoffsaures Dibromticonin (Formel II) (Syst. No. 3591)

I. $C_5H_4N\cdot BrC<$ [H_2C—CHBr, CO, N·CH_3] II. $C_5H_4N\cdot BrC<$ [OC—CHBr, CO, N·CH_3]

(PIN., *B.* **25**, 2810, 2816; **26**, 292; *Ar.* **231**, 407; vgl. HU., *A.* **131**, 260; CA., É., *C. r.* **90**, 1316; *Bl.* [2] **34**, 457; LAI., *B.* **13**, 1212). Zur Einw. von Jod vgl. a. WERTHEIM, *J.* **1863**, 441; HU., *A.* **131**, 275; KIPPENBERGER, *Fr.* **42**, 232. Erhitzen von Nicotin mit Schwefel auf 160—170° führt zur Bildung von Thionicotyrin (Syst. No. 3510) und Schwefelwasserstoff (CA., É., *C. r.* **88**, 1000; *Bl.* [2] **34**, 449). Beim Kochen mit Selen entstehen als Hauptprodukte eine Verbindung $C_8H_{12}N$ (vielleicht ein Dihydrokollidin) (S. 115) und Nicotyrin (CA., É., *C. r.* **92**, 1080). Nicotin wird von salpetriger Säure nicht verändert (PIN., WO., *B.* **24**, 66). Beim Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom wird Methylchlorid abgespalten (BLAU, *B.* **26**, 631). Bei der Destillation des Zinkchlorid-Doppelsalzes mit Ätzkalk entstehen Pyrrol, eine Base $C_{10}H_{11}N$ (?), Methylamin, Ammoniak und Wasserstoff (LAI., *A.* **196**, 173).

Beim Behandeln von Nicotin mit 1 Mol Methyljodid in Methanol wird [l-Nicotin]-Pl-jodmethylat gebildet; kocht man Nicotin-monohydrojodid mit überschüssigem Methyljodid in Alkohol, so erhält man [l-Nicotin]-Py-jodmethylat; Einw. von überschüssigem Methyljodid auf Nicotin ohne Lösungsmittel (STAHLSCHMIDT, *A.* **90**, 222) oder in Methanol (PICTET, GENEQUAND, *B.* **30**, 2118) führt zu [l-Nicotin]-bis-jodmethylat. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 170° führt zu N-Acetyl-metanicotin (Bd. XXII, S. 438) (PIN., *B.* **27**, 2865; *Ar.* **233**, 574, 585; vgl. ÉTARD, *C. r.* **117**, 172; *Bl.* [3] **11**, 109). Bei kurzem Erwärmen mit Benzoylchlorid im Wasserbad wird 3-[α-Chlor-δ-(methyl-benzoyl-amino)-butyl]-pyridin (Benzoylchlorid-Nicotin) (Bd. XXII, S. 437) gebildet; erhitzt man auf 200°, so erhält man N-Benzoyl-metanicotin (Bd. XXII, S. 438) (PIN., *Ar.* **231**, 383; **233**, 586; *B.* **27**, 1057, 2861; vgl. É., *C. r.* **117**, 279; *Bl.* [3] **11**, 110).

Nicotin ist ein starkes Nervengift (vgl. POSSELT, REIMANN, *Geigers Magazin f. Pharmacie* **23**, 155; *Berzelius' Jahresber.* **10**, 197; BARRAL, *A. ch.* [3] **7**, 153; LANGLEY, DICKINSON, *J. Physiology* **11**, 268, 304; MAYOR, *B.* **37**, 1234; KOBERT, Lehrbuch der Intoxikationen, 2. Aufl. [Stuttgart 1906], S. 1064); es lähmt nach vorübergehender Erregung die Ganglienzellen des vegetativen Nervensystems (LA., DI., *Pr. Roy. Soc.* **46**, 425; **47**, 379); der Tod erfolgt durch Lähmung des Atemzentrums; letale Dosis für den Menschen: 0,05—0,10 g (1—2 Tropfen) (H. H. MEYER, GOTTLIEB, Die experimentelle Pharmakologie, 8. Aufl. [Berlin-Wien 1933], S. 464). Zur physiologischen Wirkung des Nicotins vgl. ferner DIXON in HEFFTERS Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. II [Berlin 1924], S. 659ff.

Nicotin dient, insbesondere in Form seines Sulfats oder im Gemisch mit Schmierseife zur Bekämpfung von Pflanzenschädlingen und von Tierparasiten; vgl. ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. IX [Berlin-Wien 1932], S. 129, 146, 754.

Analytisches.

Zur Charakterisierung des Nicotins kann sein Pikrat (PINNER, *Ar.* **231**, 383; *B.* **27**, 1055, 2864 Anm.) oder Pikrolonat (WARREN, WEISS, *C.* **1907** II, 1345) dienen. Charakteristisch ist auch das schwer lösliche Salz mit 2.6-Dioxy-3.5-dicyan-4-[3.4-methylendioxyphenyl]-pyridin $C_{10}H_{14}N_2 + 2C_{14}H_7O_4N_3 + \frac{1}{2} H_2O$ (Syst. No. 4452) (PICCININI, *C.* **1903** II, 714; TORRESE, *C.* **1905** II, 416). Nicotin gibt in wäßr. Lösung mit Silicowolframsäure einen insbesondere in Gegenwart von Salzsäure sehr schwer löslichen Niederschlag von Silicowolframat (BERTRAND, *C. r.* **128**, 744; *Bl.* [3] **21**, 437); Empfindlichkeitsgrenze in Gegenwart von 0,1% Salzsäure: 1:300000 (BE., JAVILLIER, *C.* **1909** I, 876; *Bl.* [4] **5**, 243). Zur Fällbarkeit von Nicotin mit Kaliumquecksilberjodid vgl. F. F. MAYER, *Chem. N.* **7**, 160; *J.* **1863**, 703; mit Kaliumwismutjodid: THOMS, *C.* **1900** I, 827. Nicotin wird von wäßr. Tannin-Lösung gefällt; aus alkoh. Lösung wird es durch eine alkoh. Tannin-Lösung gefällt; Gallussäure bewirkt keine Fällung (OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* **124**, 773). Empfindlichkeitsgrenzen verschiedener Fällungsreaktionen des Nicotins: To., *C.* **1905** II, 417. — Versetzt man eine äther. Lösung von Nicotin mit äther. Jod-Lösung, so scheiden sich nach einiger Zeit rubinrote, im reflektierten Licht dunkelblau schimmernde (sog. ROUSSINsche) Krystalle aus (WERTHEIM, *J.* **1863**, 441; vgl. KIPPENBERGER, *Fr.* **42**, 274; TORRESE, *C.* **1905** II, 417). Läßt man Nicotin mit einem Tropfen 30%iger Formaldehyd-Lösung oder konz. Ameisensäure einige Stunden stehen, so erhält man einen festen Rückstand, der sich mit einem Tropfen konz. Salpetersäure intensiv rosarot färbt (SCHINDELMEISER, *P. C. H.* **40**, 703). Eine Lösung von 1 Tropfen Nicotin in 2—3 cm³ Epichlorhydrin färbt sich beim Aufkochen tiefrot; bei stark verdünnten Nicotin-Lösungen tritt diese Färbung erst bei längerem Kochen ein (MELZER, *Fr.* **37**, 357). Über weitere Farbenreaktionen vgl. REICHARD, *P. C. H.* **46**, 309, 387. Eine sehr empfindliche und spezifische Reaktion zum Nachweis von Nicotin beruht auf seiner physiologischen Wirkung (typische Stellung der Hinterbeine beim Frosch nach Injektion von Nicotin-Lösungen) (vgl. LANGLEY, DICKINSON, *J. Physiology* **11**, 268; FÜHNER, in ABDERHALDENS Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, Tl. 7 [Berlin-Wien 1923], S. 497). Mikrochemischer Nachweis: BEHRENS, Anleitung zur mikrochemischen Analyse [Hamburg-Leipzig 1895], S. 49. Nachweis von Nicotin neben anderen Alkaloiden (bei Vergiftungen): DRAGENDORFF, *J.* **1876**, 1024.

Quantitative Bestimmung durch Abscheidung von Nicotin als Silicowolframat: BERTRAND, JAVILLIER, *C.* **1909** I, 876; *Bl.* [4] **5**, 244. Bestimmung auf optischem Wege: POPOVICI, *H.* **13**, 447; auf physiologischem Wege: FÜHNER in ABDERHALDENS Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. IV, Tl. 7, S. 466. Zur Bestimmung von Nicotin im Tabak vgl. SCHLOESING, *A. ch.* [3] **19**, 238; ZINOFFSKY, *C.* **1873**, 153; *J.* **1873**, 963; KISSLING, *Fr.* **21**, 64, 75; **22**, 199; **34**, 731; *Ch. Z.* **28**, 775; PEZZOLATO, *G.* **20**, 780; KOSUTÁNY, *Fr.* **32**, 278; VEDRÖDI, *Fr.* **32**, 279; HEUT, *Ar.* **231**, 658; KELLER, *C.* **1898** II, 389; HEFELMANN, *P. C. H.* **39**, 523; SINNHOLD, *Ar.* **236**, 522; THOMS, *C.* **1900** I, 826; TÓTH, *C.* **1901** I, 973, 1547; *Ch. Z.* **25**, 610; *C.* **1904** I, 840. Bestimmung bei Gegenwart von Pyridin: EMERY, *Am. Soc.* **26**, 1113. Bestimmung neben Coniin: HEUT, *Ar.* **231**, 377. Zur Bestimmung von Nicotin vgl. ferner

Grafe und J. Schmidt in Abderhaldens Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. 1, Tl. 9 [Berlin-Wien 1920], S. 31, 131ff.; Seka in Kleins Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. IV [Wien 1933], S. 544.

Salze und additionelle Verbindungen des Nicotins.

$C_{10}H_{14}N_2 + HCl$. Sehr zerfließliche, wavellitähnliche Krystalle (Pinner, Wolffenstein, *B.* **24**, 1374; vgl. Will, *A.* **118**, 206). $[\alpha]_D^{20}$: +14,4° (Wasser; p = 10), +20° (Wasser; p = 43) (Schwebel, *B.* **15**, 2851). Drehungsvermögen in wäßr. Alkohol: Nasini, Pezzolato, *G.* **23** I, 19. — $C_{10}H_{14}N_2 + 2HCl$. Zerfließliche Krystallfasern. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (Barral, *A. ch.* [3] **7**, 154; *A.* **44**, 281). Zersetzt sich beim Eindampfen der wäßr. Lösung (Pin., *B.* **27**, 1055). — $C_{10}H_{14}N_2 + HI$ (bei 110°). *B.* Man versetzt die Lösung des Dihydrojodids in siedendem Alkohol mit 1 Mol Nicotin (Pictet, Genequand, *B.* **30**, 2120). Hellgelber Sirup. — $C_{10}H_{14}N_2 + 2HI$. Farblose Nadeln (Wertheim, *J.* **1863**, 442). F: 195°; nicht zerfließlich (Pic., Ge., *B.* **30**, 2120). — $C_{10}H_{14}N_2 + HI + I_2$. *B.* Beim Stehenlassen von Nicotin mit den berechneten Mengen Jodwasserstoffsäure und Jod in alkoholhaltigem Chloroform oder mit 4 At. Jod in alkoholhaltigem Äther (Kippenberger, *Fr.* **42**, 260, 267; vgl. Wertheim, *J.* **1863**, 441; Huber, *A.* **131**, 275). Braunrote bis schwarzbraune Krystalle. F: 123—124°; unlöslich in Wasser, etwas löslich in Äther und Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol, leicht in Aceton (Ki.). — $C_{10}H_{14}N_2 + HCl + HI + I_2$. Hellrubinrote Blättchen (We., *J.* **1863**, 442). — Neutrales Sulfat. $[\alpha]_D^{20}$: +18° (Wasser; p = 69,5) (Schw., *B.* **15**, 2852). Drehungsvermögen in wäßr. Alkohol: Na., Pe., *G.* **23** I, 19. — $2C_{10}H_{14}N_2 + AgNO_3$. Sechsseitige Tafeln (We., *J.* **1863**, 441). — $C_{10}H_{14}N_2 + AgNO_3$. Salpeterähnliche Prismen (We., *J.* **1863**, 441). — $C_{10}H_{14}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Hellgelbe Warzen (aus Wasser). Färbt sich oberhalb 150° dunkler, schmilzt oberhalb 180° unter Zersetzung (Pin., *B.* **27**, 1060). — $C_{10}H_{14}N_2 + 2HCl + ZnCl_2 + H_2O$. Krystalle. Löslich bei Zimmertemperatur in ca. 2 Tln. Wasser, in 4—4½ Tln. 60%igem Alkohol; löslich in 0,1 Tln. siedendem Wasser, 0,35 Tln. siedendem 60%igem Alkohol (Ratz, *M.* **26**, 1247). — $C_{10}H_{14}N_2 + 2HCl + ZnCl_2 + 4H_2O$. *Darst.*: Laiblin, *A.* **196**, 172. Krystalle (aus 80%igem Alkohol). Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure; bei 100° entweicht etwas Nicotin; leicht löslich in Wasser, sehr schwer in absol. Alkohol und Äther (Vohl, *J. pr.* [2] **2**, 331). — $C_{10}H_{14}N_2 + ZnI_2$. Blaßgelbe Krystalle (We., *J.* **1863**, 442). — $C_{10}H_{14}N_2 + 2HCl + CdCl_2 + 2H_2O$. Nadeln und Säulen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und 80%igem Alkohol, unlöslich in Äther (Vohl, *J. pr.* [2] **2**, 332; vgl. dagegen Glaser, *J. Soc. chem. Ind.* **18**, 563; *C.* **1899** II, 343). — $2C_{10}H_{14}N_2 + 4HCl + 3CdCl_2 + 2H_2O$. Krystalle (aus 50%igem Alkohol) (Gl.). — $3C_{10}H_{14}N_2 + 6HCl + 7CdCl_2$. Nierenförmige Aggregate (aus Alkohol) (Gl.). — $C_{10}H_{14}N_2 + HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther; zersetzt sich unterhalb 100° (Ortigosa, *A.* **41**, 118). — $C_{10}H_{14}N_2 + 3HgCl_2$. Krystalle. Rhombisch bisphenoidisch (Dauber, *A.* **74**, 201; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 870). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol; wird durch heißes Wasser zersetzt (Bödeker, *A.* **73**, 372). — $C_{10}H_{14}N_2 + HCl + 4HgCl_2$. Nadeln (aus Wasser) (We., *J.* **1863**, 441). — $C_{10}H_{14}N_2 + HgI_2$. Farblose Blättchen (We., *J.* **1863**, 441). — $C_{10}H_{14}N_2 + 2HI + HgI_2$. Gelbliche Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol; wird durch heißes Wasser zersetzt (Bö., *A.* **73**, 373). — $C_{10}H_{14}N_2 + 2HgCl_2 + Hg(CN)_2$(?). Prismen. Leicht löslich in kaltem und heißem Wasser und Alkohol ohne Zersetzung (Bö.). — $C_{10}H_{14}N_2 + 2HCl + 2SnCl_2 + H_2O$. Körnige Krystalle. F: 162° (Colson, *A. ch.* [6] **19**, 416). — $2[C_{10}H_{14}N_2 + H_2MoO_4] + (NH_4)_2MoO_4 \cdot 4MoO_3$. *B.* Aus Nicotin und Ammoniummolybdat in essigsaurer Lösung (Meszlényi, *L. V. St.* **61**, 329). Mikroskopische Prismen. Zersetzt sich bei 150°, ohne zu schmelzen. D^{15}: 2,5407. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Glycerin und Benzol, schwer löslich in heißem Wasser, löslich in verd. Säuren. In heißer wäßriger und in verdünntsaurer Lösung nicht merklich optisch aktiv. Färbt sich im Sonnenlicht sowie bei der Einw. reduzierender Substanzen (Traubenzucker) graublau bis grau. Wird durch Alkalien zersetzt. — $2C_{10}H_{14}N_2 + SiO_2 \cdot 12WO_3 \cdot 2H_2O + 5H_2O$. Blättchen. Verliert bei 120° $5H_2O$; sehr schwer löslich in kaltem Wasser; wird durch Einw. von Alkalien oder Kochen mit Magnesiumoxyd und Wasser unter Abspaltung von Nicotin zersetzt (Bertrand, Javillier, *C.* **1909** I, 876; *Bl.* [4] **5**, 243). — $C_{10}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rote Prismen. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser und daraus in blaßgelben Schuppen sich absetzend; unlöslich in Alkohol und Äther, löslich in Salzsäure (Raewsky, *A. ch.* [3] **25**, 335). — $C_{10}H_{14}N_2 + 4HCl + PtCl_4$. Orangerote Prismen (aus Salzsäure). Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser und in Salzsäure (Rae.). — $C_{10}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Prismen. Beginnt bei 250° sich dunkler zu färben, schmilzt unter Zersetzung bei ca. 275° (Pinner, *B.* **27**, 1055), bei 280° (Löffler, Kober, *B.* **42**, 3437). Unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem Wasser (Or., *A.* **41**, 117), löslich in heißem Wasser, sehr leicht löslich in Gegenwart von etwas Nicotin (Barral, *A. ch.* [3] **7**, 154), löslich in heißer verdünnter Salzsäure (Or.). — $C_{10}H_{14}N_2 + 2HSCN + Pt(SCN)_4$. Gelber, krystalliner Niederschlag. F: 158° bis 160° (Zers.); fast unlöslich in Wasser (Guareschi, *C.* **1891** II, 621; *B.* **25** Ref., 8).

Salz der Pikrinsäure $C_{10}H_{14}N_2+2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 218° (PINNER, WOLFFENSTEIN, *B.* **24**, 66; *Ar.* **231**, 383), 218—219° (LÖFFLER, KOBER, *B.* **42**, 3437). Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser (PI., WO.). — Salz der Oxalsäure $C_{10}H_{14}N_2+2C_2H_2O_4$. Blättchen. Zerfällt an der Luft in ein wasserfreies, amorphes Pulver; F (des wasserfreien Salzes): 110°; zersetzt sich bei 113,5°; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (PARENTY, GRASSET, *Bl.* [3] **13**, 299). Physiologische Wirkung: PA., GR. — Salz der d-Camphersäure. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser (GAWALOWSKI, *C.* **1905** I, 820). — Salz der Salicylsäure $C_{10}H_{14}N_2+C_7H_6O_3$. Wasserfreie, sechsseitige Tafeln. F: 117,5°; wurde unter dem Namen „Eudermol" als Mittel gegen Hautkrankheiten empfohlen (HEFELMANN, *P. C. H.* **39**, 524). — Neutrales Salz der d-Weinsäure $C_{10}H_{14}N_2+C_4H_6O_6+2H_2O$. Nadeln. Verliert das Krystallwasser nicht im Vakuum über Schwefelsäure; gibt bei 100° neben dem Krystallwasser auch etwas Nicotin ab; F: 68,5°; in Wasser und Alkohol leichter löslich als das saure Salz, unlöslich in Äther; $[\alpha]_D^{20,5}$: +29,5° [Wasser; c = 5,5 (wasserhaltig)] (PICTET, ROTSCHY, *B.* **37**, 1230). — Saures Salz der d-Weinsäure $C_{10}H_{14}N_2+2C_4H_6O_6+2H_2O$. Prismen (aus wenig warmem Wasser); F: 88° bis 89°; verliert bei 100° Wasser und Nicotin; sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, fast unlöslich in Äther; $[\alpha]_D^{20}$: +24,7° [Wasser; c = 9 (wasserhaltig)] (PIC., *C. r.* **137**, 862; PIC., RO., *B.* **37**, 1230). — Salz des 2.6-Dioxy-4-isobutyl-3.5'-dicyan-pyridins (Syst. No. 3364) $C_{10}H_{14}N_2+2C_{11}H_{11}O_2N_3$. Krystalle. Beginnt bei 180—200° sich zu bräunen und verkohlt bei 270°, ohne zu schmelzen; löslich in warmem Wasser, schwer löslich in warmem Alkohol, unlöslich in Äther (TORRESE, *C.* **1905** II, 416). — Salz des 2.6-Dioxy-4-n-hexyl-3.5-dicyan-pyridins (Syst. No. 3364). Mikroskopische Prismen. F: ca. 260° (Zers.); schwer löslich (GUARESCHI, *C.* **1903** II, 193; vgl. To., *C.* **1905** II, 416). — Salz des 2.6-Dioxy-4-[4-propyl-phenyl]-3.5-dicyan-pyridins $C_{10}H_{14}N_2+2C_{16}H_{13}O_2N_3$. Krystalle (aus viel Wasser). F: gegen 300°; schwer löslich (GUA., *C.* **1902** II, 700). — Salz der Pikrolonsäure (Syst. No. 3561) $C_{10}H_{14}N_2+C_{10}H_8O_5N_4$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 213° (geringe Sublimation und Dunkelfärbung) (WARREN, WEISS, *C.* **1907** II, 1345).

Metanicotin $C_{10}H_{14}N_2$ der Formel $C_5H_4N\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$ (Pyridinring, N unten) s. Bd. XXII, S. 438.

Verbindung $C_8H_{13}N$ (vielleicht ein Dihydrokollidin). *B.* Beim Kochen von 5 Tln. Nicotin mit 1 Tl. Selen (CAHOURS, ÉTARD, *C. r.* **92**, 1080). — Durchdringend aromatisch riechendes Öl. Kp: 205°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und in verd. Säuren. In der alkoh. Lösung bewirkt Quecksilberchlorid einen weißen, Jod einen rotbraunen Niederschlag. — $C_8H_{13}N+HCl+AuCl_3$. Gelbe Blättchen (aus heißem Wasser). — $2C_8H_{13}N+2HCl+PtCl_4$ (bei 100°). Orangegelbe Blättchen (aus heißem Wasser).

[l-Nicotin]-N(Pl)-oxyd $C_{10}H_{14}ON_2 = NC_5H_4\cdot C_4H_7N(CH_3)(:O)$. Zur Konstitution vgl. AUERBACH, WOLFFENSTEIN, *B.* **34**, 2412. — *B.* Bei mehrwöchiger Einw. einer 2,5%igen Wasserstoffperoxyd-Lösung auf Nicotin, zweckmäßig unter Zusatz geringer Mengen Platinschwamm (PINNER, W., *B.* **24**, 63; P., *Ar.* **231**, 390). — Zerfließliche Krystallmasse von schwachem Morchelgeruch (P., W.; P.). Auch im Vakuum nicht destillierbar; zersetzt sich bei ca. 150° (P.). Nicht flüchtig mit Wasserdampf; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther; reagiert schwach sauer (P., W.; P.). — Wird durch Kaliumpermanganat zu Nicotinsäure oxydiert (P., W.; P.). Wird durch Erwärmen mit Zinkstaub + Essigsäure (P.), durch Einleiten von Schwefeldioxyd oder nitrosen Gasen in die wäßr. Lösung oder durch Erhitzen mit Natriumnitrit + Salzsäure auf 100° (AU., W., *B.* **34**, 2412) zu Nicotin reduziert. Einw. von rauchender Salzsäure bei 140°: P., W., *B.* **25**, 1429; P., *Ar.* **231**, 396; von Barytwasser bei 140°: P., W., *B.* **25**, 1432; P., *Ar.* **231**, 399; **233**, 582; *B.* **28**, 457. — $C_{10}H_{14}ON_2+2HCl+PtCl_4$. Orangerote Körner. Ziemlich leicht löslich in konz. Salzsäure; leicht zersetzlich (P., W., *B.* **24**, 64; P., *Ar.* **231**, 391). — Pikrat $C_{10}H_{14}ON_2+2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 154—158°; sehr schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser (P., W., *B.* **24**, 64; P., *Ar.* **231**, 392).

[l-Nicotin]-Py-hydroxymethylat, [l-Nicotin]-iso-hydroxymethylat $C_{11}H_{18}ON_2 = (HO)(CH_3)NC_5H_4\cdot C_4H_7N\cdot CH_3$. *B.* Das Jodid entsteht beim Kochen von Nicotin-monohydrojodid mit überschüssigem Methyljodid in Alkohol (PICTET, GENEQUAND, *B.* **30**, 2120). — Durch Behandeln des Jodids mit Silberoxyd und Wasser erhält man die Lösung der freien Base, welche durch Kaliumpermanganat in der Kälte zu Trigonellin (Bd. XXII, S. 42) oxydiert wird (P., G.). — Chlorid $C_{11}H_{17}N_2\cdot Cl$. Strahlig krystallinische, hygroskopische Masse. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. — Jodid $C_{11}H_{17}N_2\cdot I$. Blätter (aus Äther + Alkohol). F: 164°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther. — $C_{11}H_{17}N_2\cdot I+HI$. Blättchen (aus Alkohol). F: 209°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Ligroin. — $C_{11}H_{17}N_2\cdot Cl+HCl+PtCl_4$. Rotgelbes Krystallpulver. Zersetzt sich bei 235—240°, ohne zu schmelzen.

[1-Nicotin]-Pl-hydroxymethylat $C_{11}H_{18}ON_2 = NC_5H_4\cdot C_4H_7N(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Behandeln von 1 Mol Nicotin mit 1 Mol Methyljodid in Methanol (PICTET, GENEQUAND, *B.* 30, 2118). — Jodid $C_{11}H_{17}N_2\cdot I$. Sirup. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform; aus Alkohol und Chloroform durch Äther fällbar. — $C_{11}H_{17}N_2\cdot Cl + HCl + PtCl_4$. Orangerote Blättchen (aus Wasser). F: 266° (Zers.).

1-Nicotin-bis-hydroxymethylat $C_{12}H_{22}O_2N_2 = (HO)(CH_3)NC_5H_4\cdot C_4H_7N(CH_3)_2\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht bei der Einw. von überschüssigem Methyljodid auf Nicotin (STAHLSCHMIDT, *A.* 90, 222) in Methanol (PICTET, GENEQUAND, *B.* 30, 2118). Aus [1-Nicotin]-Py-jodmethylat oder [1-Nicotin]-Pl-jodmethylat und Methyljodid (P., G., *B.* 30, 2119, 2121). — Die aus dem Jodid durch Behandeln mit Silberoxyd und Wasser erhaltene Lösung der freien Base ist geruchlos, von bitterem Geschmack, stark alkalisch und ätzend (ST.). — Jodid $C_{12}H_{20}N_2I_2$. Hellgelbe Prismen (aus Methanol). F: 216° (P., G.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Chloroform, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (P., G.). Physiologisches Verhalten: CRUM BROWN, FRASER, *Chem. N.* 17, 283; *J.* 1868, 757. — $C_{12}H_{20}N_2Cl_2 + 2AuCl_3$. Hellgelber Niederschlag. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol (ST.). — $C_{12}H_{20}N_2Cl_2 + 4HgCl_2$. Krystallwarzen (aus Wasser) (ST.). — $C_{12}H_{20}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Krystallpulver (aus Wasser). Etwas löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol (ST.).

[1-Nicotin]-bis-hydroxyäthylat $C_{14}H_{26}O_2N_2 = (HO)(C_2H_5)NC_5H_4\cdot C_4H_7N(CH_3)(C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von Nicotin mit Äthyljodid im Wasserbad (v. PLANTA, KEKULÉ, *A.* 87, 3). — Die aus dem Jodid mit Silberoxyd und Wasser erhaltene Lösung der freien Base ist geruchlos, von sehr bitterem Geschmack, stark alkalisch und ätzend; beim Aufbewahren oder Eindampfen der Lösung erfolgt Zersetzung. Das Jodid wird von starker Kalilauge bei Zimmertemperatur nicht angegriffen. Es zerfällt bei der Destillation zum Teil in Nicotin und Äthyljodid. — Jodid $C_{14}H_{24}N_2I_2$. Warzenförmig gruppierte Säulen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Äther. — $C_{14}H_{24}N_2Cl_2 + 2AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). — $C_{14}H_{24}N_2Cl_2 + 3HgCl_2$. Krystallwarzen (aus Wasser). Löslich in siedendem Wasser. — $C_{14}H_{24}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Orangerote Säulen (aus Wasser). Löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther.

[1-Nicotin]-bis-hydroxyisoamylat $C_{20}H_{38}O_2N_2 = (HO)(C_5H_{11})NC_5H_4\cdot C_4H_7N(CH_3)(C_5H_{11})\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Nicotin mit Isoamyljodid im Rohr auf 100° (STAHLSCHMIDT, *A.* 90, 226). — $C_{20}H_{36}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Hellgelbe Flocken.

[1-Nicotin]-bis-hydroxybenzylat $C_{24}H_{30}O_2N_2 = (HO)(C_6H_5\cdot CH_2)NC_5H_4\cdot C_4H_7N(CH_3)(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht durch Einw. von 2 Mol Benzylchlorid auf Nicotin bei Zimmertemperatur (PINNER, WOLFFENSTEIN, *B.* 25, 1433; P., *Ar.* 231, 383). Das Jodid entsteht durch Einw. von 2 Mol Benzyljodid auf 1 Mol Nicotin in Chloroform (SCHOLTZ, BOVE, *Ar.* 242, 573). — Jodid $C_{24}H_{28}N_2I_2$. Blättchen (aus Alkohol). F: 214—215° (SCH., B.). Physiologische Wirkung: HILDEBRANDT, *Ar. Pth.* 53, 83. — Pikrat $C_{24}H_{28}N_2[O\cdot C_6H_2(NO_2)_3]_2$. Gelber Niederschlag; fast unlöslich in Wasser (P., W.).

N(Pl)-[2-Chlormethyl-benzyl]-1-nicotiniumhydroxyd $C_{18}H_{23}ON_2Cl = NC_5H_4\cdot C_4H_7N(CH_3)(CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2Cl)\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Schütteln von N(Pl)-[2-Brommethyl-benzyl]-1-nicotiniumbromid mit feuchtem Silberchlorid (SCHOLTZ, *Ar.* 237, 208). — $C_{18}H_{22}N_2Cl_2 + 2AuCl_3$. Krystallinisch. F: 158—160°. Sehr schwer löslich in Wasser. — $C_{18}H_{22}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Krystallinisch. Zersetzt sich oberhalb 240°, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Wasser.

N(Pl)-[2-Brommethyl-benzyl]-1-nicotiniumhydroxyd $C_{18}H_{23}ON_2Br = NC_5H_4\cdot C_4H_7N(CH_3)(CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2Br)\cdot OH$. — Bromid $C_{18}H_{22}N_2Br_2$. *B.* Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen Nicotin und o-Xylylendibromid in Chloroform (SCH., *Ar.* 237, 208). Krystallinisch. F: 158—159°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform.

N(Pl).N'(Pl')-o-Xylylen-bis-1-nicotiniumhydroxyd $C_{28}H_{38}O_2N_4 = [NC_5H_4\cdot C_4H_7N(OH)(CH_3)\cdot CH_2]_2C_6H_4$. — Bromid $C_{28}H_{36}N_4Br_2$. *B.* Beim Erwärmen von 2 Mol Nicotin mit 1 Mol o-Xylylendibromid in Chloroform (SCHOLTZ, *Ar.* 237, 209). Sehr hygroskopisch. F: 95—97°. Sehr leicht löslich in Wasser und den üblichen Lösungsmitteln.

b) ***d-Nornicotin*** $C_9H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. d-Nornicotin wurde im Gemisch mit dl-Nornicotin von SPÄTH, HICKS, ZAJIC, *B.* 68 [1935], 1389 aus den Blättern von Duboisia Hopwoodii isoliert (vgl. a. SPÄTH, ZAJIC, *B.* 68, 1667). Ältere Angaben über das aus dieser Pflanze isolierte Alkaloid „Piturin“: GERRARD, *J.* 1878, 915; PETIT, *J.* 1879, 791; LIVERSIDGE, *Chem. N.* 43, 125, 138; *J.* 1881, 958; LANGLEY, DICKINSON, *J. Physiology* 11, 268; *J.* 1890, 2288; ROTHERA, *Biochem. J.* 5 [1911], 197.

H_2C——CH_2
·HC·NH·CH_2
N

Rechtsdrehendes 3-[N-Methyl-α-pyrrolidyl]-pyridin, rechtsdrehendes 1-Methyl-2-β-pyridyl-pyrrolidin, d-Nicotin $C_{10}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man spaltet dl-Nicotin mittels einer konzentrierten wäßrigen Lösung von d-Weinsäure, versetzt die zum Sirup eingedampfte Mutterlauge von dem auskrystallisierten weinsauren Salz des l-Nicotins mit Natronlauge und trägt die ausgeschiedene Base in eine konzentrierte wäßrige Lösung von l-Weinsäure ein; das sich ausscheidende l-weinsaure Salz des d-Nicotins krystallisiert man mehrmals aus wenig Wasser um (PICTET, ROTSCHY, *B.* 37, 1232). — Öl. Kp_{729}: 245,5—246,5° (korr.); D_4^{20}: 1,0094; $[\alpha]_D^{20}$: +163,2° (P., R.). Ist weniger giftig als l-Nicotin; physiologische Wirkung: MAYOR, *B.* 37, 1234. — Saures Salz der l-Weinsäure. Krystalle vom Aussehen des d-weinsauren l-Nicotins. F: 88—89°; $[\alpha]_D^{15}$: —25,6° [Wasser; c = 8 (wasserfreies Salz)] (P., R.).

c) *dl-Nornicotin* $C_9H_{12}N_2$, Formel I.

Inaktives 3-[N-Methyl-α-pyrrolidyl]-pyridin, inaktives 1-Methyl-2-β-pyridyl-pyrrolidin, dl-Nicotin, Tetrahydronicotyrin $C_{10}H_{14}N_2$, Formel II. *B.* Durch Versetzen einer stark gekühlten Natriumhypobromit-Lösung mit Dihydrometanicotin (Bd. XXII, S. 437), Eintragen des entstandenen N-Brom-dihydrometanicotins in konz. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur und Erhitzen der Lösung auf 100° (LÖFFLER, KOBER, *B.* 42, 3436). Durch Behandeln von Dihydronicotyrin (S. 166) mit Brom in Eisessig und Reduktion des entstandenen Perbromids mit Zinn + Salzsäure (PICTET, *B.* 33, 2356; *C. r.* 137, 862; P., ROTSCHY, *B.* 37, 1228). Bei längerem Erhitzen von Nicotin-monohydrochlorid oder -sulfat in wäßr. Lösung im Rohr auf 200° bis 210° (P., R., *B.* 33, 2353). — Flüssigkeit. Kp: 242—243° (unkorr.) (P., R., *B.* 37, 1228), 245° (L., K.). D_4^{20}: 1,0084 (P., R., *B.* 37, 1228); D_4^{15}: 1,013 (L., K.). n_D^{20}: 1,5289 (P., R., *B.* 33, 2354). Wird durch die aktiven Weinsäuren in seine aktiven Komponenten gespalten (P., *C. r.* 137, 862; P., R., *B.* 37, 1228). Gibt mit Methyljodid ein Dijodmethylat [Krystalle (aus Methanol); F: 219—220°] (P., R., *B.* 33, 2355; 37, 1228). — Dihydrojodid. Nadeln (aus Alkohol). F: 195° (P., R., *B.* 33, 2355; 37, 1228). — $C_{10}H_{14}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Hellgelbe Krystalle. Färbt sich von 165° an dunkler, schmilzt bei 187° (unter Zersetzung) (L., K.). — $C_{10}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Rotgelbe Nadeln. Schwärzt sich bei 250—255°, schmilzt bei ca. 280° unter Zersetzung (P., R., *B.* 33, 2355; 37, 1228; vgl. L., K.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 218° (Zers.) (P., R., *B.* 33, 2355; 37, 1228).

4. Stammkerne $C_{10}H_{14}N_2$.

1. *3-Phenyl-hexahydropyridazin* $C_{10}H_{14}N_2 = \begin{matrix} H_2C\cdot CH(C_6H_5)\cdot NH \\ H_2C—CH_2—NH \end{matrix}$. *B.* Durch Reduktion von 3-Phenyl-pyridazin (S. 198) mit Natrium + Alkohol (GABRIEL, COLMAN, *B.* 32, 402). — Öl von aminartigem Geruch. Löslich in viel Wasser mit alkal. Reaktion. Reduziert FEHLINGsche Lösung. — $C_{10}H_{14}N_2 + HNO_3$. Nadeln, die von 179° an sintern und bei 187° schmelzen. — Pikrat $C_{10}H_{14}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen. F: 170—171°. Schwer löslich.

2. *2-Phenyl-hexahydropyrazin, 2-Phenyl-piperazin* $C_{10}H_{14}N_2 = HN<\begin{matrix} CH_2\cdot CH(C_6H_5) \\ CH_2—CH_2 \end{matrix}>NH$.

1.2.4-Triphenyl-piperazin $C_{22}H_{22}N_2 = C_6H_5\cdot N<\begin{matrix} CH_2\cdot CH(C_6H_5) \\ CH_2—CH_2 \end{matrix}>N\cdot C_6H_5$. *B.* Bei allmählichem Eintragen von Natrium in eine siedende Lösung von 1.2.4-Triphenyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyrazin in absol. Alkohol (GARZINO, *G.* 23 I, 17). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 101—102°. Die Lösungen in Benzol, Äther oder Petroläther fluorescieren blau. — $C_{22}H_{22}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Braungelbe Nädelchen. Zersetzt sich gegen 220°. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol. — Pikrat. Gelbe Krystalle. F: ca. 173—175°.

3. *Äthylen-o-xylylen-diamin* $C_{10}H_{14}N_2$, Formel III.

Äthylen-o-xylylen-bis-piperidiniumhydroxyd $C_{20}H_{34}O_2N_2$, Formel IV. *B.* Das Dibromid entsteht aus α.β-Dipiperidino-äthan und o-Xylylendibromid in Chloroform (SCHOLTZ, *B.* 35, 3053). — Dibromid $C_{20}H_{32}N_2Br_2$. Krystallpulver (aus Alkohol + Äther). Sehr hygroskopisch. — $C_{20}H_{32}N_2Cl_2 + 2AuCl_3$. F: 243°. — $C_{20}H_{32}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Verkohlt oberhalb 300°.

4. ***1-Äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-phthalazin*** $C_{10}H_{14}N_2 = C_6H_4\langle{CH_2—NH \atop CH(C_2H_5)\cdot NH}$. *B.* Durch Reduktion von 1-Äthyl-phthalazin mit Natriumamalgam (PAUL, *B.* **32**, 2018). — Öl. — $C_{10}H_{14}N_2 + HCl$. Krystallbrei (aus Alkohol + Äther). F: 168°. Sehr leicht löslich in Wasser.

2.3 - Dibenzoyl - 1 - äthyl - 1.2.3.4 - tetrahydro - phthalazin $C_{24}H_{22}O_2N_2 = C_6H_4\langle{CH_2—N\cdot CO\cdot C_6H_5 \atop CH(C_2H_5)\cdot N\cdot CO\cdot C_6H_5}$. Säulen (aus Alkohol). F: 159° (P., *B.* **32**, 2019).

5. ***2-Äthyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin*** $C_{10}H_{14}N_2 = C_6H_4\langle{CH_2\cdot NH \atop NH—CH\cdot C_2H_5}$. *B.* Bei der Reduktion von 2-Äthyl-3.4-dihydro-chinazolin mit Natrium und Alkohol (WOLFF, *B.* **25**, 3038). — Krystalle (aus Ligroin). F: 86—88°. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, sonst leicht löslich. — Spaltet sich bei Einw. verd. Salzsäure in Propionaldehyd und 2-Amino-benzylamin.

6. ***2.4-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin*** $C_{10}H_{14}N_2 = C_6H_4\langle{CH(CH_3)\cdot NH \atop NH—CH\cdot CH_3}$.

1.3 - Dibenzoyl - 2.4 - dimethyl - 1.2.3.4 - tetrahydro - chinazolin $C_{24}H_{22}O_2N_2 = C_6H_4\langle{CH(CH_3)—N\cdot CO\cdot C_6H_5 \atop N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH\cdot CH_3}$. *B.* Man behandelt 2.4-Dimethyl-chinazolin mit Natrium und Amylalkohol und läßt auf das entstandene rohe 2.4-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin Benzoesäureanhydrid einwirken (BISCHLER, HOWELL, *B.* **26**, 1385). — Prismen (aus Ligroin). F: 155°. Sehr schwer löslich in Wasser, sonst leicht löslich.

7. ***3-Methyl-6-äthyl-4.5-dihydro-indazol*** $C_{10}H_{14}N_2$, Formel I bezw. II.

I. $H_2C\langle CH_2 \rangle C—C(CH_3) \rangle N$; $C_2H_5\cdot C = CH — C—NH$

II. $H_2C\langle CH_2 \rangle C=C(CH_3) \rangle NH$; $C_2H_5\cdot C = CH — C=N$

3-Methyl-6-äthyl-4.5-dihydro-indazol-carbonsäure-(1 oder 2)-amid $C_{11}H_{15}ON_3$, Formel III oder IV. *B.* Bei Einw. von Semicarbazid auf 1-Äthyl-4-äthylon-cyclohexen-(1)-on-(3) (Bd. VII, S. 581) (BLAISE, MAIRE, *Bl.* [4] **3**, 422). — Krystalle (aus Alkohol). F: 165° (Zers.).

III. $H_2C\langle CH_2 \rangle C—C(CH_3) \rangle N$; $C_2H_5\cdot C = CH — C—N(CO\cdot NH_2)$

IV. $H_2C\langle CH_2 \rangle C=C(CH_3) \rangle N\cdot CO\cdot NH_2$; $C_2H_5\cdot C = CH — C=N$

8. ***Äthylen-m-xylylen-diamin*** $C_{10}H_{14}N_2$, Formel V.

Äthylen-m-xylylen-bis-piperidiniumhydroxyd $C_{20}H_{34}O_2N_2$, Formel VI. *B.* Das Dibromid entsteht aus α.β-Dipiperidino-äthan und m-Xylylendibromid in Chloroform

V. $HN\langle{CH_2—CH_2 \atop CH_2—C_6H_4—CH_2}\rangle NH$

VI. $H_2C\langle{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}\rangle N(HO)\langle{CH_2—CH_2 \atop CH_2—C_6H_4—CH_2}\rangle N(OH)\langle{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}\rangle CH_2$ [1])

(SCHOLTZ, *B.* **35**, 3054). — Dibromid. Krystallpulver. — $C_{20}H_{32}N_2Cl_2 + 2AuCl_3$. F: 182° — $C_{20}H_{32}N_2Cl_2 + PtCl_4$. F: 262°.

9. ***Äthylen-p-xylylen-diamin*** $C_{10}H_{14}N_2$, Formel VII.

Äthylen-p-xylylen-bis-piperidiniumhydroxyd $C_{20}H_{34}O_2N_2$, Formel VIII. *B.* Das Dibromid entsteht aus α.β-Dipiperidino-äthan und p-Xylylendibromid in Chloroform

VII. $HN\langle{CH_2—CH_2 \atop CH_2—C_6H_4—CH_2}\rangle NH$

VIII. $H_2C\langle{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}\rangle N(HO)\langle{CH_2—CH_2 \atop CH_2—C_6H_4—CH_2}\rangle N(OH)\langle{CH_2\cdot CH_2 \atop CH_2\cdot CH_2}\rangle CH_2$ [1])

(SCHOLTZ, *B.* **35**, 3054). — Dibromid. Krystallpulver. — $C_{20}H_{32}N_2Cl_2 + 2AuCl_3$. F: 210°. — $C_{20}H_{32}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Schwärzt sich bei 220° und schmilzt bei 235°.

---

[1]) Die obige Formel ist mit Rücksicht auf die heute bekannten Atomdimensionen sehr unwahrscheinlich (vgl. a. z. B. ZIEGLER, LÜTTRINGHAUS, *A.* **511**, 1). Da das Molekulargewicht nicht bestimmt ist, ist die Verbindung vielleicht dimolekular zu formulieren.

10. ***1.2.3.4.5.6-Hexahydro-dipyridyl-(2.3′), 3-α-Piperidyl-pyridin, 2-β-Pyridyl-piperidin*** $C_{10}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. Diese Konstitution wurde von PICTET (*Ar.* **244**, 388) für das Nicotimin (Syst. No. 4796) diskutiert (vgl. dagegen SMITH, *Am. Soc.* **53** [1931], 278; EHRENSTEIN, *Ar.* **269** [1931], 637).

11. ***1.2.3.4.5.6-Hexahydro-dipyridyl-(3.3′), 3-β-Piperidyl-pyridin, 3-β-Pyridyl-piperidin, Nicotidin*** $C_{10}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von Dipyridyl-(3.3′) mit Zinn und konz. Salzsäure (SKRAUP, VORTMANN, *M.* **4**, 597). — Hellgelbes, stark narkotisch riechendes Öl. Kp: 287—289° (unkorr.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. Physiologische Wirkung: EXNER, *M.* **4**, 599. — $C_{10}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangeroter, krystallinischer Niederschlag. — Pikrat. Hellgelbe Krystallkörner. Bräunt sich bei 180° und schmilzt bei 202—203°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

12. ***1.2.3.4.5.6-Hexahydro-dipyridyl-(4.4′), 4-γ-Piperidyl-pyridin, 4-γ-Pyridyl-piperidin, Isonicotin*** $C_{10}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von Dipyridyl-(4.4′) mit Zinn und konz. Salzsäure (WEIDEL, RUSSO, *M.* **3**, 867). — Äußerst hygroskopische Nadeln. F: 78° (unkorr.); siedet weit oberhalb 260° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Äther, Ligroin und Benzol. Reagiert stark alkalisch; ätzt die Haut. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Pyridin-carbonsäure-(4) (Bd. XXII, S. 45). — Physiologische Wirkung: v. BRÜCKE, *M.* **3**, 875. — $C_{10}H_{14}N_2 + 2HNO_3$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol. — $2C_{10}H_{14}N_2 + 4HCl + 3HgCl_2$. Blätter. Monoklin prismatisch (BŘEZINA, *M.* **3**, 871; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 871). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. — $C_{10}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Hellorangegelbe Blätter.

Bis-hydroxymethylat $C_{12}H_{22}O_2N_2 = (HO)(CH_3)NC_5H_4 \cdot C_5H_{10}N(CH_3) \cdot OH$. — Dijodid $C_{12}H_{20}N_2I_2$. *B.* Aus Isonicotin, Methyljodid und etwas Methanol im Rohr (WEIDEL, RUSSO, *M.* **3**, 872). Prismen (aus Methanol). Monoklin (oder triklin?) (BŘEZINA, *M.* **3**, 873). Sehr leicht löslich in Wasser.

5. Stammkerne $C_{11}H_{16}N_2$.

1. ***3-p-Tolyl-hexahydropyridazin*** $C_{11}H_{16}N_2 = \begin{matrix} H_2C \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot NH \\ H_2C \text{——} CH_2 \text{——} NH \end{matrix}$. *B.* Bei der Reduktion von 3-p-Tolyl-pyridazin mit Natrium + Alkohol (KATZENELLENBOGEN, *B.* **34**, 3838). — Öl. — $C_{11}H_{16}N_2 + HNO_3$. Prismen (aus Wasser). F: 186°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Pikrat $C_{11}H_{16}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 167—168° (Zers.).

2. ***Trimethylen-o-xylylen-diamin*** $C_{11}H_{16}N_2$, Formel I.

Trimethylen-o-xylylen-bis-piperidiniumhydroxyd $C_{21}H_{36}O_2N_2$, Formel II. *B.* Das Dibromid entsteht aus α.γ-Dipiperidino-propan und o-Xylylendibromid in Chloroform

I. $HN\langle{}^{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2}_{CH_2 - C_6H_4 - CH_2}\rangle NH$ II. $H_2C\langle{}^{CH_2 \cdot CH_2}_{CH_2 \cdot CH_2}\rangle N(OH)\langle{}^{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2}_{CH_2 - C_6H_4 - CH_2}\rangle N(OH)\langle{}^{CH_2 \cdot CH_2}_{CH_2 \cdot CH_2}\rangle CH_2$

(SCHOLTZ, *B.* **35**, 3054). — Dibromid. Hygroskopische Krystallmasse. — $C_{21}H_{34}N_2Cl_2 + 2AuCl_3$. F: 141°. — $C_{21}H_{34}N_2Cl_2 + PtCl_4$. F: 242—243° (Zers.).

3. ***2-Isopropyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin*** $C_{11}H_{16}N_2 = C_6H_4\langle{}^{NH \cdot CH_2}_{NH \cdot CH \cdot CH(CH_3)_2}$. *B.* Durch Reduktion von 2-Isopropyl-chinoxalin mit Natrium + Alkohol (CONRAD, HOCK, *B.* **32**, 1209). — Krystalle (aus Petroläther). F: 75°. Destilliert unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Essigester, fast unlöslich in kaltem Wasser. Gibt mit Eisenchlorid eine blaue, nach Zusatz von Salzsäure eine grüne Färbung.

4. ***7-Methyl-4-isopropenyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol*** $C_{11}H_{16}N_2$, Formel III bezw. IV. *B.* Beim Kochen von 7-Methyl-4-isopropenyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol-carbon-

III. $\begin{matrix} H_2C \cdot CH[C(CH_3):CH_2] \cdot C \text{—} CH \\ H_2C \text{——} CH(CH_3) \text{——} C \text{—} NH \end{matrix} \rangle N$ IV. $\begin{matrix} H_2C \cdot CH[C(CH_3):CH_2] \cdot C = CH \\ H_2C \text{——} CH(CH_3) \text{——} C = N \end{matrix} \rangle NH$

säure-(1)-amid oder von 7-Methyl-4-isopropenyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol-carbonsäure-(2)-amid mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, STEINDORFF, *A.* **329**, 110, 112, 124). — Öl. — $2C_{11}H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. F: 201°.

7-Methyl-4-isopropenyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol-carbonsäure-(1)-amid $C_{12}H_{17}ON_3$ = $H_2C \cdot CH[C(CH_3):CH_2] \cdot C$——$CH$ / H_2C——$CH(CH_3)$——$C \cdot N(CO \cdot NH_2)$ >N. Zur Konstitution vgl. WALLACH, STEINDORFF, *A.* **329**, 111; v. AUWERS, BUSCHMANN, HEIDENREICH, *A.* **435** [1924], 279; v. AU., *A.* **453** [1927], 211; v. AU., WOLTER, *J. pr.* [2] **126** [1930], 204. — *B.* Beim Erhitzen von 7-Methyl-4-isopropenyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol-carbonsäure-(2)-amid (s. u.) über den Schmelzpunkt (W., ST., *A.* **329**, 124). — Schmilzt unscharf bei 146° bis 148° (W., ST.).

7-Methyl-4-isopropenyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol-carbonsäure-(2)-amid $C_{12}H_{17}ON_3$ = $H_2C \cdot CH[C(CH_3):CH_2] \cdot C{=}CH$ / H_2C——$CH(CH_3)$——$C{=}N$ >$N \cdot CO \cdot NH_2$. Zur Konstitution vgl. WALLACH, STEINDORFF, *A.* **329**, 111; v. AUWERS, BUSCHMANN, HEIDENREICH, *A.* **435** [1924], 279; v. AU., *A.* **453** [1927], 211; v. AU., WOLTER, *J. pr.* [2] **126** [1930], 204. — *B.* Aus Oxymethylen-dihydrocarvon (Bd. VII, S. 591) in Eisessig-Lösung und Semicarbazid bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure (W., ST., *A.* **329**, 124). — Schmilzt bei 125—127° und erstarrt wieder bei weiterem Erhitzen unter Übergang in 7-Methyl-4-isopropenyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol-carbonsäure-(1)-amid (s. o.) (W., ST.).

5. ***4'.5'-Dimethyl-3'-isopropyl-{[cyclopentadieno-(1'.4')]-1'.2':3.4-pyrazol}*** [1]) $C_{11}H_{16}N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Beim Kochen von Oxymethylen-isothujon-monosemicarbazon (Bd. VII, S. 591) oder von 4'.5'-Dimethyl-3'-isopropyl-{[cyclopentadieno-

I. $CH_3 \cdot C$<$CH[CH(CH_3)_2] \cdot C{-}CH$ / $C(CH_3)$——$C{-}NH$>N   II. $CH_3 \cdot C$<$CH[CH(CH_3)_2] \cdot C{=}CH$ / $C(CH_3)$——$C{=}N$>NH

(1'.4')]-1'.2':3.4-pyrazol}-carbonsäure-(2)-amid (s. u.) mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, STEINDORFF, *A.* **329**, 126). — Krystalle (aus Benzol). F: 89—90°. — $2C_{11}H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. F: 220—222°.

4'.5'-Dimethyl-3'-isopropyl-{[cyclopentadieno-(1'.4')]-1'.2':3.4-pyrazol}-carbonsäure-(2)-amid [1]) $C_{12}H_{17}ON_3$ = $CH_3 \cdot C$<$CH[CH(CH_3)_2] \cdot C$——CH / $C(CH_3)$——$C \cdot N(CO \cdot NH_2)$>N. Zur Konstitution vgl. WALLACH, STEINDORFF, *A.* **329**, 111; v. AUWERS, BUSCHMANN, HEIDENREICH, *A.* **435** [1924], 279; v. AU., *A.* **453** [1927], 211; v. AU., WOLTER, *J. pr.* [2] **126** [1930], 204. — *B.* Durch Erhitzen des aus Oxymethylen-isothujon (Bd. VII, S. 591) und Semicarbazid in Eisessig-Lösung bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure zunächst entstandenen, nicht näher beschriebenen 4'.5'-Dimethyl-3'-isopropyl-{[cyclopentadieno-(1'.4')]-1'.2':3.4-pyrazol}-carbonsäure-(1)-amids über den Schmelzpunkt (W., ST., *A.* **329**, 126). — F: 193—194° (W., ST.).

6. ***Trimethylen-p-xylylen-diamin*** $C_{11}H_{16}N_2$, Formel III.

Trimethylen-p-xylylen-bis-piperidiniumhydroxyd $C_{21}H_{36}O_2N_2$, Formel IV. *B.* Das Dibromid entsteht aus α.γ-Dipiperidino-propan und p-Xylylendibromid in Chloroform

III. HN<$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$ / CH_2-C_6H_4-CH_2>NH   IV. H_2C<$CH_2 \cdot CH_2$ / $CH_2 \cdot CH_2$>N(HO)<$CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$ / CH_2-C_6H_4-CH_2>N(OH)<$CH_2 \cdot CH_2$ / $CH_2 \cdot CH_2$>CH_2 [2])

(SCHOLTZ, *B.* **35**, 3054). — Dibromid. Hygroskopische Krystallmasse. — $C_{21}H_{34}N_2Cl_2 + 2AuCl_3$. F: 200° (Zers.). — $C_{21}H_{34}N_2Cl_2 + PtCl_4$. F: 252°.

7. ***4'-Methyl-1'-isopropyl-{[bicyclo-[0.1.3]-hexeno-(2')]-3'.2':3.4-pyrazol}*** [1]) $C_{11}H_{16}N_2$, Formel V bezw. VI. *B.* Beim Kochen von Oxymethylen-thujon-monosemicarbazon (Bd. VII, S. 591) mit verd. Schwefelsäure (WALLACH, STEINDORFF, *A.* **329**, 125). — Öl. — $2C_{11}H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. F: 188—190°.

V. H_2C—$C[CH(CH_3)_2]$—$C{-}CH$ / HC<$CH(CH_3)$>$C{-}NH$>N   VI. H_2C—$C[CH(CH_3)_2]$—$C{=}CH$ / HC<$CH(CH_3)$>$C{=}N$>NH

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.
[2]) Vgl. S. 118 Anm.

4'-Methyl-1'-isopropyl-{[bicyclo-[0.1.3]-hexeno-(2')]-3'.2':3.4-pyrazol}-carbonsäure-(2 oder 1)-amid[1]) $C_{12}H_{17}ON_3$, Formel I oder II. *B.* Aus Oxymethylen-thujon

I. $CH(CH_3)_2$; H_2C—C—C——CH≷N; HC—CH—C·N(CO·NH₂); CH_3

II. $CH(CH_3)_2$; H_2C—C—C=CH>N·CO·NH_2; HC—CH—C=N; CH_3

(Bd. VII, S. 591) und Semicarbazid in Eisessig-Lösung bei Gegenwart von etwas Schwefelsäure (W., St., *A.* **329**, 125). — F: 133—134°.

8. *[Bornyleno-2'.3':3.4-pyrazol]*[1]) $C_{11}H_{16}N_2$, Formel III bezw. IV. *B.* Beim Kochen des [Bornyleno-2'.3':3.4-pyrazol]-carbonsäure-(2)-amids (s. u.) oder des Semicarbazons des

III. H_2C—CH——C—CH≷N; C$(CH_3)_2$; H_2C—C(CH_3)—C—NH

IV. H_2C—CH——C=CH>NH; C$(CH_3)_2$; H_2C—C(CH_3)—C=N

3-Formyl-camphers (Bd. VII, S. 595) mit verd. Schwefelsäure (Wallach, Steindorff, *A.* **329**, 130). — Krystalle (aus Benzol). F: 149—150°. — $2C_{11}H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$.

2(oder 1)-Phenyl-[bornyleno-2'.3':3.4-pyrazol][1]) $C_{17}H_{20}N_2 = C_8H_{14}\langle$C——CH≷N, C·N($C_6H_5$)$\rangle$ oder $C_8H_{14}\langle$C=CH, C=N$\rangle$N·C_6H_5. *B.* Aus 3-Formyl-campher und Phenylhydrazin in Eisessig beim Eindampfen auf dem Wasserbad (Bishop, Claisen, Sinclair, *A.* **281**, 352; vgl. Rupe, Diehl, *Helv.* **5** [1922], 910 Anm.). — Säulen oder Tafeln (aus Methylalkohol). Monoklin prismatisch (Arzruni, *A.* **281**, 353; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 579). F: 124—125° (B., C., S.).

[Bornyleno-2'.3':3.4-pyrazol]-carbonsäure-(2)-amid[1]) $C_{12}H_{17}ON_3$ = $C_8H_{14}\langle$C——CH≷N, C·N(CO·NH_2)$\rangle$. Zur Konstitution vgl. Wallach, Steindorff, *A.* **329**, 211; v. Auwers, Buschmann, Heidenreich, *A.* **435** [1924], 279; v. Au., *A.* **453** [1927], 211; v. Au., Wolter, *J. pr.* [2] **126** [1930], 204. — *B.* Durch Erhitzen des aus dem Semicarbazon des 3-Formyl-d-camphers (Bd. VII, S. 595) in Eisessig-Lösung bei Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure zuerst entstandenen, nicht näher beschriebenen [Bornyleno-2'.3':3.4-pyrazol]-carbonsäure-(1)-amids über den Schmelzpunkt (W., St., *A.* **329**, 130). — Krystalle (aus Methylalkohol). Schmilzt unscharf bei 205—207° (W., St.).

6. N.N'-Cuminal-äthylendiamin, 2-[4-Isopropyl-phenyl]-imidazolidin

$C_{12}H_{18}N_2$ = $H_2C·NH$, $H_2C·NH$ $\rangle$CH·C_6H_4·CH$(CH_3)_2$.

1.3-Diphenyl-2-[4-isopropyl-phenyl]-imidazolidin $C_{24}H_{26}N_2$ = $H_2C·N(C_6H_5)$, $H_2C·N(C_6H_5)$ $\rangle$CH·C_6H_4·CH$(CH_3)_2$. *B.* Aus Cuminol und N.N'-Diphenyl-äthylendiamin beim Erhitzen auf 100° (Moos, *B.* **20**, 733). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124—125°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Wird beim Erwärmen mit verd. Salz- oder Schwefelsäure wieder in Cuminol und N.N'-Diphenyl-äthylendiamin gespalten.

7. Stammkerne $C_{13}H_{20}N_2$.

1. *2-Methyl-5-β-phenäthyl-hexahydropyrazin(?), 2-Methyl-5-β-phenäthyl-piperazin(?)* $C_{13}H_{20}N_2$ = HN$\langle$$CH_2$——CH$(CH_3)$, CH$(CH_2·CH_2·C_6H_5)$·$CH_2$$\rangle$NH (?). *B.* Bei der Reduktion von 2-Methyl-5-styryl-3.6-dihydro-pyrazin mit Natrium und Isoamylalkohol (Alexander, *M.* **25**, 1077). — Aromatisch riechende Flüssigkeit. Kp_{11}: 153°. — $C_{13}H_{20}N_2$ + 2HCl. Hygroskopische Krystalle.

2. *Pentamethylen-o-xylylen-diamin* $C_{13}H_{20}N_2$, s. nebenstehende Formel. Für die früher so aufgefaßte Verbindung wurde die Konstitution eines N-[2-Aminomethyl-benzyl]-piperidins (Bd. XX, S. 73) bewiesen.

[C_6H_4 mit CH_2·NH·CH_2·CH_2 und CH_2·NH·CH_2·CH_2, verbunden über CH_2]

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

8. [α-Propyl-pentamethylen]-o-xylylendiamin $C_{16}H_{26}N_2$, s. nebenstehende Formel. Die früher so aufgefaßte Verbindung wurde auf Grund neuerer Literatur als N-[2-Aminomethyl-benzyl]-d-coniin in Bd. XX, S. 117 eingeordnet.

C_6H_4 $\left\langle\begin{matrix} CH_2\cdot NH\cdot CH_2 \text{———} CH_2 \\ CH_2\cdot NH\cdot CH(CH_2\cdot C_2H_5)\cdot CH_2 \end{matrix}\right\rangle CH_2$

9. 4.5-Diisobutyl-2-phenyl-imidazolidin $C_{17}H_{28}N_2$ =
$\begin{matrix}(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH \\ (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot HC\cdot NH\end{matrix}\Big> CH\cdot C_6H_5$.

4.5-Diisobutyl-1.2.3-triphenyl-imidazolidin $C_{29}H_{36}N_2$ =
$\begin{matrix}(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot HC\cdot N(C_6H_5) \\ (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot HC\cdot N(C_6H_5)\end{matrix}\Big> CH\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Kondensation von Benzaldehyd mit N.N'-Diphenyl-α.α'-diisobutyl-äthylendiamin (EIBNER, PURUCKER, *B.* **33**, 3661). — Tafeln (aus Alkohol). F: 109°. — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure Benzaldehyd und N.N'-Diphenyl-α.α'-diisobutyl-äthylendiamin zurück.

1.3-Di-p-tolyl-4.5-diisobutyl-2-phenyl-imidazolidin $C_{31}H_{40}N_2$ =
$\begin{matrix}(CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot HC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3) \\ (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot HC\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\end{matrix}\Big> CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Stehenlassen äquimolekularer Mengen Benzaldehyd und N.N'-Di-p-tolyl-α.α'-diisobutyl-äthylendiamin (E., P., *B.* **33**, 3663). — Tafeln (aus Alkohol). F: 154°. Löslich in Äther und Benzol, fast unlöslich in kaltem Alkohol.

10. Hexahydro-[dibornyleno-2'.3':2.3; 2''.3'':5.6-pyrazin][1]), „Dicamphanpiperazin" $C_{20}H_{34}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von Dihydrodicamphenpyrazin (S. 198) oder von Dicamphenpyrazin (S. 206) mit Natrium und Alkohol (DUDEN, PRITZKOW, *A.* **307**, 227). — Krystalle (aus Alkohol). F: 147°. Mit Wasserdampf flüchtig. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Bläut Lackmus. — $C_{20}H_{34}N_2 + 2HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt noch nicht bei 275°. Sehr schwer löslich in Salzsäure. — Sulfat. Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Nitrat. Nadeln. F: 180° (Zers.). Schwer löslich. — Pikrat. Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 235°.

```
H2C—C(CH3)—CH·NH·HC—CH————CH2
 |   C(CH3)2 |      |   C(CH3)2  |
H2C—CH———CH·NH·HC—C(CH3)———CH2
```

Dinitrosoderivat $C_{20}H_{32}O_2N_4 = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CH\cdot N(NO)\cdot HC \\ CH\cdot N(NO)\cdot HC\end{matrix}\right\rangle C_8H_{14}$. *B.* Aus Dicamphanpiperazin, Natriumnitrit und Schwefelsäure (D., P., *A.* **307**, 230). — Grünlichgelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 215°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und in Äther, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Salzsäure Dicamphanpiperazin zurück.

F. Stammkerne $C_nH_{2n-8}N_2$.

1. Stammkerne $C_7H_6N_2$.

1. ***Phenyldiazomethan*** $C_7H_6N_2 = C_6H_5\cdot HC\left\langle\begin{matrix}N \\ \| \\ N\end{matrix}\right.$. Zur Konstitution vgl. die Anm. bei Diazomethan, S. 25. — *B.* Bei Einw. von konz. Kalilauge auf N-Nitroso-N-benzyl-urethan (Bd. XII, S. 1072) oder von Wasser auf das aus N-Nitroso-N-benzyl-urethan und Kalilauge erhältliche Kaliumbenzyldiazotat (Bd. XVI, S. 506) (HANTZSCH, LEHMANN, *B.* **35**, 903). — Rotbraunes Öl. Wenig flüchtig. — Verpufft bei schnellem Erhitzen. Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck größtenteils unter Bildung von Stilben. Gibt beim Erwärmen mit Wasser oder Schwefelsäure Benzylalkohol, mit Alkohol Äthylbenzyläther. Bei Einw. von verd. Salzsäure entsteht Benzylchlorid.

2. ***Benzopyrazol, Indazol*** $C_7H_6N_2 = C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH \\ NH\end{matrix}\right\rangle N$[2]) bezw. $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH \\ N\end{matrix}\right\rangle NH$ bezw. ***Indiazen*** $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CH_2 \\ N\end{matrix}\right\rangle N$. Bezifferung der von den Namen „Indazol" bezw. „Indiazen" abgeleiteten Namen s. in nebenstehendem Schema. — Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, *A.* **437** [1924], 70; *B.* **58** [1925],

[Schema: Benzolring mit Ziffern 4, 5, 6, 7, 8, 9; Fünfring mit 3, 2N, 1N]

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

[2]) Bezeichnung als Isindazol: E. FISCHER, TAFEL, *A.* **227**, 304.

2083. — *B.* Beim Stehenlassen von N-Nitroso-[benz-o-toluidid] (Bd. XII, S. 831) in wasserfreiem Benzol (JACOBSON, HUBER, *B.* **41**, 664). Beim Erhitzen von 2-Hydrazino-zimtsäure (Bd. XV, S. 634) zum Schmelzen (E. FISCHER, KUZEL, *A.* **221**, 280). In sehr geringer Menge beim Behandeln von o-Toluoldiazoniumchlorid-Lösung mit Soda-Lösung bei 0° (NOELTING, *B.* **37**, 2574) oder mit verd. Natronlauge bei —10° (BAMBERGER, v. GOLDBERGER, *A.* **305**, 339). Beim Kochen von o.o'-Diazoaminotoluol (Bd. XVI, S. 703) mit Acetanhydrid und Benzol (HEUSLER, *B.* **24**, 4161). Bei der Reduktion von 2-Oxy-indazol mit Zinn und Salzsäure in Alkohol (B., DEMUTH, *B.* **35**, 1895). Bei der Reduktion von 3-Chlor-indazol mit Zinkstaub und konz. Salzsäure (F., SEUFFERT, *B.* **34**, 797). Bei der Reduktion von 3-Amino-indazol (Syst. No. 3567) mit Natrium und Alkohol (B., v. G., *A.* **305**, 350). Aus 6-Amino-indazol beim Erwärmen mit Äthylnitrit und konz. Schwefelsäure in Alkohol oder beim Behandeln der Diazo-Lösung mit Natriumstannit-Lösung in der Kälte (WITT, NOELTING, GRANDMOUGIN, *B.* **23**, 3642). Beim Erhitzen von Indazol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3646) über ihren Schmelzpunkt (SCHAD, *B.* **26**, 217). Aus Indazol-triazolen (Syst. No. 3567) beim Kochen mit Wasser oder konz. Bromwasserstoffsäure oder beim Erwärmen von Indazol-diazoniumchlorid-(3) mit Alkohol (B., *B.* **32**, 1785, 1788, 1793). — Nadeln (aus Wasser oder Ligroin), Krystalle (aus Äther oder Alkohol + Äther). F: 148° (korr.) (E. FISCHER, SEUFFERT, *B.* **34**, 797), 148° bis 149° (HEUSLER, *B.* **24**, 4161). Verbreitet beim Erhitzen einen süßlichen, an Resorcin erinnernden Geruch; sublimiert unzersetzt beim Erwärmen auf dem Wasserbad (F., KUZEL, *A.* **221**, 281). Kp_{743}: 269—270° (korr.) (F., TAFEL, *A.* **227**, 309). Mit Wasserdampf flüchtig (BAMBERGER, v. GOLDBERGER, *A.* **305**, 340, 351). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser; leicht löslich in verd. Salzsäure, schwer in Alkalien (F., K.). — Wird durch alkal. Permanganat-Lösung vollständig verbrannt (SCHAD, *B.* **26**, 217). Verändert sich nicht beim Kochen mit FEHLINGscher Lösung (F., K.), beim Behandeln mit Natrium und Amylalkohol oder beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Rohr auf 250° (SCH.), beim Erhitzen mit Zinkchlorid oder beim Behandeln mit 20%iger Schwefelsäure im Rohr bei 250° (JACOBSON, HUBER, *B.* **41**, 668). Gibt beim Erhitzen mit Kupferpulver im Rohr auf 270—290° die Verbindung $C_{21}H_{12}N_4$ (s. u.) (J., HU.). Bei der Einw. von Brom in wäßriger oder salzsaurer Lösung entsteht 3.5-Dibrom-indazol (F., T., *A.* **227**, 312; vgl. v. AUWERS, LANGE, *B.* **55** [1922], 1141, 1160). Gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Äthyljodid im Rohr auf 100° 2-Äthyl-indazol (F., T., *A.* **227**, 314); reagiert analog mit Methyljodid (SCH.; vgl. a. v. AUWERS, DÜESBERG, *B.* **53** [1920], 1179). Liefert beim Erhitzen mit Benzaldehyd und Zinkchlorid auf 100° 3.3'-Benzal-diindazol (Syst. No. 4031) (F., S., *B.* **34**, 798). Kuppelt mit Diazobenzol in alkal. Lösung unter Bildung von 3-Phenylhydrazono-indiazen (3-Benzolazo-indazol, Syst. No. 3568) (B., v. G., *A.* **305**, 298, 343). — $AgC_7H_5N_2$. Pulvrig-amorpher Niederschlag. Lichtbeständig; liefert beim Erhitzen unter teilweiser Verkohlung Indazol (J., HU.). — $Hg(C_7H_5N_2)_2$. Nadeln. Zersetzt sich allmählich beim Aufbewahren an der Luft oder im Exsiccator (J., HU.). — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (F., T.). — Sulfat. Krystalle. Wird durch Wasser hydrolysiert (F., T.). — Chloroplatinat. Krystalle (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser (F., T.). — Pikrat. Gelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol (F., T.).

Verbindung $C_{21}H_{12}N_4$ (vielleicht $C_6H_4{<}{}^{CH}_{N}{>}C_6H_2{<}{}^{CH}_{N}{>}C_6H_2{<}{}^{CH}_{N}{>}NH$). Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Anilin bestimmt (JACOBSON, HUBER, *B.* **41**, 669). — *B.* Beim Erhitzen von Indazol mit trocknem Kupferpulver im Rohr auf 270—290° (J., H.). — Goldgelbe Stäbchen (aus Anilin). F: 318—319° (korr.). Unlöslich in kaltem Alkohol und Äther, ziemlich schwer löslich in heißem Benzol und Chloroform, leicht in heißem Anilin und Pyridin. Unlöslich in Alkalien und verd. Säuren, löslich in konz. Salzsäure. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe; wird aus dieser Lösung auf Zusatz von Wasser wieder ausgefällt. — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,48) die Verbindung $C_{21}H_9O_6N_7$ (s. u.). Wird von alkoh. Kalilauge bei 100° nicht angegriffen. Verflüchtigt sich beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd in Form eines gelben Dampfes. Bleibt beim Erhitzen mit Methyljodid oder Dimethylsulfat auf 100° sowie beim Erhitzen mit Acetanhydrid in Gegenwart von konz. Schwefelsäure auf 130° unverändert.

Verbindung $C_{21}H_9O_6N_7 = C_{21}H_9N_4(NO_2)_3$. *B.* Beim Übergießen der Verbindung $C_{21}H_{12}N_4$ (s. o.) mit Salpetersäure (D: 1,48) (J., H., *B.* **41**, 670). — Nicht ganz rein erhalten. Ziegelrote Stäbchen (aus Nitrobenzol). Schmilzt noch nicht bei 325°.

2-Methyl-indazol $C_8H_8N_2 = C_6H_4{<}{}^{CH}_{N}{>}N\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, *A.* **437** [1924], 70. — *B.* Beim Erhitzen von Indazol mit überschüssigem Methyljodid im Rohr auf 100° (SCHAD, *B.* **26**, 218; v. AU., DÜESBERG, *B.* **53** [1920], 1183, 1197). — Blättchen mit ca. 1 H_2O (aus Wasser) vom Schmelzpunkt 37° (v. AU., D.), 35° (SCH.). Verliert das

Krystallwasser beim Aufbewahren im Vakuum über Schwefelsäure (v. Au., Dü.). Wasserfreie Prismen und Tafeln (aus Petroläther). F: 56°; Kp: 261°; Kp_{16}: 135°; leicht löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln (v. Au., Dü.).

2-Äthyl-indazol $C_9H_{10}N_2 = C_6H_4{<}{}^{CH}_{N}{>}N\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Indazol mit überschüssigem Äthyljodid im Rohr auf 100° (E. Fischer, Tafel, *A.* **227**, 314). — Tafeln (aus Petroläther). F: 40—41° (v. Auwers, Allardt, *B.* **59** [1926], 100). Kp: 268° (v. Au., Düesberg, *B.* **53** [1920], 1200); Kp_{15}: 139° (v. Au., Kohlhaas, *A.* **437** [1924], 62). Leicht flüchtig mit Wasserdampf (F., T.). Ziemlich schwer löslich in Petroläther und einem Gemisch aus Benzol und Äther, leicht löslich in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln (v. Au., Dü.). In Wasser leichter löslich als Indazol (F., T.). — $C_9H_{10}N_2 + H_2SO_4$ (im Vakuum getrocknet). Nadeln. F: 150—152°; sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther (F., T.). — Pikrat. Blättchen (aus Wasser). F: 154° (v. Au., Schaich, *B.* **54** [1921], 1744). Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol (F., T.).

2-Phenyl-indazol $C_{13}H_{10}N_2 = C_6H_4{<}{}^{CH}_{N}{>}N\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Zinn und Salzsäure auf [2-Nitro-benzyl]-anilin (Paal, Krecke, *B.* **23**, 2640; P., *B.* **24**, 961) oder auf N-Nitroso-N-[2-nitro-benzyl]-anilin (Busch, *B.* **27**, 2899). Aus 2-Benzolazo-benzylalkohol beim Erhitzen für sich unter vermindertem Druck auf 130—140° oder mit 50%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbad (Freundler, *C. r.* **136**, 1137; *Bl.* [3] **29**, 745). Beim Erhitzen von 2-Benzolazo-benzylacetat unter 25 mm Druck bis auf 225° (Fr., *C. r.* **138**, 1427; *Bl.* [3] **31**, 868). Beim Erhitzen von 2-[Indazyl-(2)]-benzoesäure über den Schmelzpunkt (Fr., *C. r.* **137**, 984; *Bl.* [3] **31**, 875). — Nadeln (aus Alkohol). F: 83—84°; Kp: 344—345° (unkorr.) (P., *B.* **24**, 962). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig; leicht löslich in konz. Mineralsäuren (P., K.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig (P., *B.* **24**, 960, 3060) oder alkal. Permanganat-Lösung (P., Lücker, *B.* **27**, 48) Azobenzol-carbonsäure-(2). Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht zunächst 2-Phenyl-indazolin(?), bei weiterer Einw. [2-Amino-benzyl]-anilin (v. Au., Strödter, *B.* **59** [1926], 530, 536; vgl. P., *B.* **24**, 963). Beim Erhitzen mit überschüssigem Brom in Eisessig entstehen x-Brom- und x.x.x-Tribrom-[2-phenyl-indazol] (s. u.) (P., L.). Kalte rauchende Salpetersäure wirkt auf 2-Phenyl-indazol ein unter Bildung von zwei Mononitro-derivaten (s. u.) (P., L.). 2-Phenyl-indazol liefert beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 120—130° zwei Monosulfonsäuren (s. u.) (P., L.). — Sulfat. Blättchen. Sehr schwer löslich in verd. Schwefelsäure (Fr., *Bl.* [3] **29**, 746). — Zinndoppelsalz. Krystallwasserhaltige Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 138—140°; leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser (P., K.). — $2C_{13}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbenes, sehr schwer lösliches Krystallpulver; schmilzt bei 187—188° unter Zersetzung (Fr., *Bl.* [3] **29**, 746). — Pikrat $C_{13}H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 93—94° (Fr., *Bl.* [3] **29**, 747).

x-Brom-[2-phenyl-indazol] $C_{13}H_9N_2Br$. *B.* s. im folgenden Artikel. — Nadeln. F: 147°; leicht löslich in Alkohol und Eisessig (Paal, Lücker, *B.* **27**, 50).

x.x.x-Tribrom-[2-phenyl-indazol] $C_{13}H_7N_2Br_3$. *B.* Neben wenig x-Brom-[2-phenyl-indazol] (s. o.) beim Erhitzen von 2-Phenyl-indazol mit überschüssigem Brom in Eisessig (P., L., *B.* **27**, 49). — Farblose Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 204°. Schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in Eisessig. — Wird von Chromsäure in Eisessig kaum angegriffen.

x-Nitro-[2-phenyl-indazol] vom Schmelzpunkt 184° $C_{13}H_9O_2N_3 = O_2N\cdot C_{13}H_9N_2$. *B.* Als Hauptprodukt neben dem Isomeren (s. u.) bei Einw. kalter rauchender Salpetersäure auf 2-Phenyl-indazol (Paal, Lücker, *B.* **27**, 48). — Goldglänzende Blättchen (aus Alkohol oder Essigsäure). F: 184°. Leicht löslich in Benzol und Essigester, schwerer in Alkohol und Essigsäure. — Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig entsteht x-Nitro-azobenzol-carbonsäure-(2) (s. u.).

x-Nitro-[2-phenyl-indazol] vom Schmelzpunkt 174° $C_{13}H_9O_2N_3 = O_2N\cdot C_{13}H_9N_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol oder Essigsäure). F: 174°; leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (P., L.).

x-Nitro-azobenzol-carbonsäure-(2) $C_{13}H_9O_4N_3 = N_2C_{12}H_8(NO_2)\cdot CO_2H$. *B.* Bei der Oxydation von x-Nitro-[2-phenyl-indazol] vom Schmelzpunkt 184° (s. o.) mit Chromsäure in Eisessig (Paal, Lücker, *B.* **27**, 49). — Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 135°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin.

[2-Phenyl-indazol]-sulfonsäure-(x) vom Zersetzungspunkt ca. 300° $C_{13}H_{10}O_3N_2S = N_2C_{13}H_9\cdot SO_3H$. *B.* Neben einer geringen Menge der isomeren Säure (S. 125) beim Erhitzen von 2-Phenyl-indazol mit rauchender Schwefelsäure auf 120—130°; man trennt die beiden Isomeren durch fraktionierte Krystallisation aus Wasser (Paal, Lücker,

B. **27**, 50). — Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 300° unter Schwärzung. Leicht löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — $NaC_{13}H_9O_3N_2S$. Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). — $Ba(C_{13}H_9O_3N_2S)_2$. Blättchen oder Schuppen (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser. — $Pb(C_{13}H_9O_3N_2S)_2$. Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol.

[2-Phenyl-indazol]-sulfonsäure-(x) vom Zersetzungspunkt ca. 320° $C_{13}H_{10}O_3N_2S = N_2C_{13}H_9 \cdot SO_3H$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystallkörner (aus Wasser). Schwärzt sich bei ca. 320° (P., L., *B.* **27**, 51). — Bariumsalz. Krystallkörner. Sehr schwer löslich in Wasser.

2-[3-Chlor-phenyl]-indazol $C_{13}H_9N_2Cl = C_6H_4{<}{}^{CH}_{N}{>}N \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Neben N-[2-Amino-benzyl]-3-chlor-anilin bei der Reduktion von N-[2-Nitro-benzyl]-3-chlor-anilin mit Zinkstaub und Eisessig (BUSCH, FRANCIS, *J. pr.* [2] **52**, 378). — Blätter (aus Alkohol). F: 110°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwer in kaltem Alkohol.

2-[4-Chlor-phenyl]-indazol $C_{13}H_9N_2Cl = C_6H_4{<}{}^{CH}_{N}{>}N \cdot C_6H_4Cl$. *B.* Aus N-[2-Nitro-benzyl]-4-chlor-anilin bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (PAAL, *B.* **24**, 964) oder mit Zinkstaub und Eisessig, neben N-[2-Amino-benzyl]-4-chlor-anilin (BUSCH, VOLKENING, *J. pr.* [2] **52**, 381). — Blätter (aus verd. Alkohol), Nadeln oder Blätter (aus Ligroin). F: 138°; leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in siedendem Ligroin (P., *B.* **24**, 964). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig 4'-Chlor-azobenzol-carbonsäure-(2) (P., *B.* **24**, 3064).

2-[4-Brom-phenyl]-indazol $C_{13}H_9N_2Br = C_6H_4{<}{}^{CH}_{N}{>}N \cdot C_6H_4Br$. *B.* Bei der Reduktion von N-[2-Nitro-benzyl]-4-brom-anilin mit Zinn und Salzsäure (PAAL, *B.* **24**, 965). — Blätter (aus Alkohol). F: 147°; sublimiert unzersetzt; ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in heißem Eisessig und Benzol, fast unlöslich in Ligroin (P., *B.* **24**, 965). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig 4'-Brom-azobenzol-carbonsäure-(2) (P., *B.* **24**, 3065).

1-Methyl-2-phenyl-indazoliumhydroxyd $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_4{<}{}^{CH}_{N(CH_3)}{>}N(C_6H_5) \cdot OH$ bezw. $C_6H_4{<}{}^{CH}_{N(CH_3)(OH)}{>}N \cdot C_6H_5$. — Jodid $C_{14}H_{13}N_2 \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Phenyl-indazol mit überschüssigem Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (PAAL, *B.* **24**, 963). Nadeln oder Prismen (aus Methanol). F: ca. 211° (Zers.) (FREUNDLER, *Bl.* [3] **29**, 746).

2-o-Tolyl-indazol $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_4{<}{}^{CH}_{N}{>}N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Reduktion von [2-Nitro-benzyl]-o-toluidin mit Zinkstaub und Eisessig (BUSCH, FRANCIS, *J. pr.* [2] **51**, 272). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 80—81°.

2-p-Tolyl-indazol $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_4{<}{}^{CH}_{N}{>}N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Reduktion von [2-Nitro-benzyl]-p-toluidin mit Zinn und Salzsäure (PAAL, FRITZWEILER, *B.* **25**, 3169). Beim Erhitzen von 2-p-Toluolazo-benzylalkohol mit 50%iger Schwefelsäure (FREUNDLER, *C. r.* **138**, 1276; *Bl.* [3] **31**, 869). — Spieße (aus absol. Alkohol). F: 102—103° (FREU.), 105° (P., FRI.). Destilliert unzersetzt; leicht löslich in Äther, heißem Alkohol, Eisessig, Chloroform, Aceton und Benzol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser; löslich in heißer konzentrierter Salzsäure (P., FRI.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig 2-p-Toluolazo-benzoesäure (P., FRI.).

2-Benzyl-indazol $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_4{<}{}^{CH}_{N}{>}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Reduktion von 2-Benzyl-3-chlor-indazol mit Zinkstaub + konz. Salzsäure (D: 1,19) (E. FISCHER, BLOCHMANN, *B.* **35**, 2318). — Prismen (aus Ligroin). F: 73° (korr.). Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer in Wasser und Ligroin. — Pikrat. Gelbe Prismen (aus Benzol). F: 167° (korr.).

2-[4-Oxy-phenyl]-indazol, 4-[Indazyl-(2)]-phenol $C_{13}H_{10}ON_2 = C_6H_4{<}{}^{CH}_{N}{>}N \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Beim Kochen von 2-[4-Äthoxy-phenyl]-indazol mit konz. Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von etwas amorphem Phosphor (PAAL, *B.* **24**, 966). — Säulen (aus verd. Alkohol). F: 195°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther. Leicht löslich in Säuren und Alkalilaugen. — Hydrojodid. Gelbliche Blätter. F: 200° (Zers.).

2-[4-Methoxy-phenyl]-indazol $C_{14}H_{12}ON_2 = C_6H_4<^{CH}_{N}>N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus [2-Nitro-benzyl]-p-anisidin durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig, neben [2-Amino-benzyl]-p-anisidin (BUSCH, HARTMANN, *J. pr.* [2] **52**, 404). — Blättchen. F: 133°.

2-[4-Äthoxy-phenyl]-indazol $C_{15}H_{14}ON_2 = C_6H_4<^{CH}_{N}>N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Reduktion von [2-Nitro-benzyl]-p-phenetidin mit Zinn und Salzsäure (PAAL, *B.* **24**, 965). — Blätter (aus Alkohol), Nadeln (aus verd. Essigsäure), Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 118°. Destilliert unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, schwer in heißem Wasser und Ligroin.

2-[Indazyl-(2)]-benzylalkohol $C_{14}H_{12}ON_2 = C_6H_4<^{CH}_{N}>N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot OH$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Reduktion von 2-Nitro-benzylalkohol in Alkohol mit Zinkstaub und Natronlauge auf dem Wasserbad (FREUNDLER, *C. r.* **136**, 371; **138**, 1426; *Bl.* [3] **31**, 880). Neben anderen Produkten bei der Zersetzung von 2-Nitro-benzylalkohol mit alkoh. Natronlauge oder mit Natriumäthylat (CARRÉ, *C. r.* **140**, 664; *Bl.* [3] **33**, 1166; *A. ch.* [8] **6**, 414). Aus o.o'-Azoxybenzylalkohol bei der Reduktion mit Zinkstaub und alkoh. Natronlauge und Oxydation der entstandenen Hydrazoverbindung mit Quecksilberoxyd (FR., *C. r.* **138**, 1277; *Bl.* [3] **31**, 869). — Prismen (aus Äther oder aus Äther + Ligroin). F: 57,5° bis 58°; Kp_{20-25}: 245—250° (fast unzersetzt); ziemlich löslich in organischen Lösungsmitteln (FR., *Bl.* [3] **31**, 870). — $2C_{14}H_{12}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Braune Prismen. F: 222—223° (Zers.); sehr schwer löslich in verd. Salzsäure (FR., *Bl.* [3] **31**, 870).

Methyl - {2 - [indazyl - (2)] - benzyl} - äther $C_{15}H_{14}ON_2 = C_6H_4<^{CH}_{N}>N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2.2'-Bis-methoxymethyl-azobenzol im Vakuum auf 150—200° (FREUNDLER, *C. r.* **137**, 523; *Bl.* [3] **31**, 43). — $2C_{15}H_{14}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. F: 205° (Zers.).

Benzoesäure - {2 - [indazyl - (2)] - benzylester} $C_{21}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4<^{CH}_{N}>N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2-[Indazyl-(2)]-benzylalkohol und Benzoylchlorid in Pyridin (FREUNDLER, *Bl.* [3] **31**, 870; *C. r.* **138**, 1277). — Nadeln oder Prismen (aus Aceton oder Alkohol). F: 87,5°.

2-[Indazyl-(2)]-benzaldehyd $C_{14}H_{10}ON_2 = C_6H_4<^{CH}_{N}>N\cdot C_6H_4\cdot CHO$. *B.* Beim Erhitzen von 2.2'-Bis-[dimethoxy-methyl]-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 619) mit verd. Mineralsäuren (FREUNDLER, *Bl.* [3] **31**, 872). — Nadeln (aus Äther). F: 95°; schwer löslich in Äther und Ligroin (F., *Bl.* [3] **31**, 872). — Wird durch siedende konzentrierte Salpetersäure in das Nitrat (s. u.) übergeführt; liefert beim Erwärmen mit ammoniakalischer Silberoxyd-Lösung 2-[Indazyl-(2)]-benzoesäure (F., *C. r.* **137**, 983; *Bl.* [3] **31**, 872). — Nitrat. Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 124° (F., *Bl.* [3] **31**, 872).

Dimethylacetal $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4<^{CH}_{N}>N\cdot C_6H_4\cdot CH(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2.2'-Bis-[dimethoxy-methyl]-hydrazobenzol im Vakuum (F., *Bl.* [3] **31**, 872). — Flüssigkeit. Destilliert unter vermindertem Druck unzersetzt.

Oxim $C_{14}H_{11}ON_3 = C_6H_4<^{CH}_{N}>N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot OH$. F: 223° (F., *Bl.* [3] **31**, 872).

Phenylhydrazon $C_{20}H_{16}N_4 = C_6H_4<^{CH}_{N}>N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot C_6H_5$. Gelbliche Prismen. F: ca. 195° (Zers.); sehr schwer löslich in Alkohol und Essigsäure (F., *Bl.* [3] **31**, 872).

Semicarbazon $C_{15}H_{13}ON_5 = C_6H_4<^{CH}_{N}>N\cdot C_6H_4\cdot CH:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$. F: 252—253° (F., *Bl.* [3] **31**, 872).

1-Acetyl-indazol $C_9H_8ON_2 = C_6H_4<^{CH=\!=}_{N(CO\cdot CH_3)}>N$. Diese Konstitution wurde früher der jetzt als 7-Methyl-4.5-benzo-[hept-1.2.6-oxdiazin] $C_6H_4<^{CH=\!=N}_{N:C(CH_3)}>O$ (Syst. No. 4492) formulierten Verbindung zugeschrieben.

2-[Indazyl-(2)]-benzoesäure $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4<^{CH}_{N}>N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Neben anderen Produkten bei der Reduktion von 2-Nitro-benzylalkohol mit Zinkstaub in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (Freundler, *C. r.* **136**, 372; **138**, 1426; *Bl.* [3] **31**, 880). Neben anderen Produkten bei der Zersetzung von 2-Nitro-benzylalkohol mit alkoh. Natronlauge oder mit Natriumäthylat-Lösung (Carré, *C. r.* **140**, 664; *Bl.* [3] **33**, 1166; *A. ch.* [8] **6**, 414). Neben anderen Produkten bei der Reduktion von Methyl-[2-nitro-benzyl]-äther mit Zinkstaub und alkoh. Natronlauge (F., *C. r.* **137**, 522; *Bl.* [3] **31**, 39). Beim Erhitzen von o.o′-Azobenzaldehyd-bis-dimethylacetal mit 9%iger Schwefelsäure (F., *C. r.* **137**, 983; *Bl.* [3] **31**, 451, 874). Bei Einw. von kalter alkoholischer Kalilauge auf Benzylalkohol-⟨2 azo 2⟩-benzoesäuremethylester (F., *C. r.* **138**, 1277; *Bl.* [3] **31**, 874). Beim Erwärmen von 2-[Indazyl-(2)]-benzaldehyd mit ammoniakalischer Silberoxyd-Lösung (F., *C. r.* **137**, 983; *Bl.* [3] **31**, 872). — Blättchen. F: 205° (Zers.); sehr schwer löslich in Wasser, löslich in organischen Mitteln außer in Ligroin; löslich in Alkalien und Mineralsäuren (F., *Bl.* [3] **31**, 875). — Beim Erhitzen im Vakuum entsteht 2-Phenyl-indazol (F., *Bl.* [3] **31**, 39). Liefert beim Erhitzen mit Chromsäure + Eisessig o.o′-Azobenzoesäure (F., *C. r.* **136**, 372; **137**, 984; *Bl.* [3] **31**, 39, 875).

2-[Indazyl-(2)]-benzoesäure-methylester $C_{15}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4<^{CH}_{N}>N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln der freien Säure mit Methanol und 5%iger Schwefelsäure (Freundler, *Bl.* [3] **31**, 875). — Prismatische Tafeln (aus Benzol + Petroläther). F: 73°. Siedet im Vakuum unter teilweiser Zersetzung. Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin.

3-[Indazyl-(2)]-benzoesäure $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4<^{CH}_{N}>N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. *B.* Neben dem Äthylester (s. u.) beim Erhitzen von 3-[2-Nitro-benzylamino]-benzoesäure mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (Paal, Fritzweiler, *B.* **25**, 3594). — Nadeln. F: 211°. Sublimiert unzersetzt. Ziemlich leicht löslich in Äther, Chloroform und Eisessig, schwerer in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Ligroin. — Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig-Lösung entsteht Azobenzol-dicarbonsäure-(2.3′) (Bd. XVI, S. 232). — $NaC_{14}H_9O_2N_2$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — Hydrochlorid. Nadeln. Wird durch Wasser in die Komponenten zerlegt. — Saures Sulfat. Kügelchen. F: 146—148°. Wird durch Wasser gespalten.

3-[Indazyl-(2)]-benzoesäure-äthylester $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4<^{CH}_{N}>N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. *B.* s. o. bei der Säure. — Nadeln (aus Alkohol). F: 92°; verflüchtigt sich unzersetzt; leicht löslich in warmem Alkohol und warmem Benzol (Paal, Fritzweiler, *B.* **25**, 3595).

2-Oxy-indazol bezw. Indiazen-2-oxyd $C_7H_6ON_2 = C_6H_4<^{CH}_{N}>N \cdot OH$ bezw. $C_6H_4<^{CH_2}_{N}>N:O$. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Kochen von o-Azidobenzaldoxim mit verd. Natronlauge (Bamberger, Demuth, *B.* **35**, 1891). — Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Äther). Schmilzt bei 139—139,5° zu einer roten Flüssigkeit. Leicht löslich in Alkohol, siedendem Benzol und siedendem Wasser, ziemlich schwer löslich in Äther und kaltem Ligroin, sehr schwer in Petroläther und kaltem Wasser. — Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Alkohol entsteht Indazol. Liefert bei längerem Kochen mit Wasser ein braunes, amorphes Produkt (polymeres Oxyindazol?) (s. u.). — Eisenchlorid ruft in der mit etwas Natronlauge versetzten wäßr. Lösung eine violettbraune Fällung hervor, die beim Schütteln mit Äther diesen rotbraun färbt. Gibt mit Natriumnitrit selbst noch in sehr verdünnter, angesäuerter Lösung eine orangerote Färbung (Bildung von 2-Oxy-3-nitroso-indazol bezw. Indiazonoxim-2-oxyd, Syst. No. 3568). — $AgC_7H_5ON_2 + C_7H_6ON_2$. Krystallinischer Niederschlag. Bräunt sich bei ca. 190°, schmilzt bei 202,5—203,5° unter Zersetzung.

Polymeres 2-Oxy-indazol(?) $(C_7H_6ON_2)_x$. *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von o-Azido-benzaldoxim mit verd. Natronlauge (B., D., *B.* **35**, 1887, 1896). Entsteht anscheinend auch bei längerem Kochen der wäßr. Lösung von 2-Oxy-indazol (B., D., *B.* **35**, 1896). — Gelbbraunes, amorphes Pulver.

1(oder 2)-Nitroso-indazol $C_7H_5ON_3 = C_6H_4<^{CH}_{N(NO)}>N$ oder $C_6H_4<^{CH}_{N}>N \cdot NO$. *B.* Beim Versetzen einer eiskalten Lösung von Indazol in verd. Schwefelsäure mit Natriumnitrit (E. Fischer, Tafel, *A.* **227**, 310). — Goldgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 73—74°. Sehr leicht löslich in verd. Alkohol unter teilweisem Übergang in Indazol. Leicht löslich in warmem Ligroin.

3-Chlor-indazol $C_7H_5N_2Cl = C_6H_4<^{CCl}_{NH}>N$ bezw. $C_6H_4<^{CCl}_{N}>NH$. *B.* Beim Erhitzen des salzsauren Salzes der 2-Hydrazino-benzoesäure mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 120° (E. FISCHER, SEUFFERT, *B.* **34**, 796). Aus Indazol-triazolen (Syst. No. 3567) in salzsaurer Lösung bei längerem Kochen, in Gegenwart von Kupferchlorür oder Kupferpulver schon bei gewöhnlicher Temperatur (BAMBERGER, v. GOLDBERGER, *A.* **305**, 356; B., *B.* **32**, 1786). — Nadeln (aus Wasser oder Ligroin). F: 148—148,5° (B., v. G.), 150° (korr.) (F., S.). Sublimierbar; mit Wasserdampf flüchtig; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, ziemlich leicht in siedendem Wasser und siedendem Ligroin; löslich in Alkalilaugen und konz. Mineralsäuren (B., v. G.). — Wird von Zinkstaub und konz. Salzsäure in Indazol übergeführt (F., S.). Wird von Alkalien nur schwer angegriffen (F., S.). Liefert bei gelindem Glühen mit Natronkalk Anilin (F., S.).

1-Methyl-3-chlor-indazol $C_8H_7N_2Cl = C_6H_4<^{CCl}_{N(CH_3)}>N$. *B.* Beim Kochen von 3-Chlor-indazol mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge (E. FISCHER, SEUFFERT, *B.* **34**, 798). — Öl. Kp_{754}: 268,5°. — Liefert bei gelindem Glühen mit Natronkalk Methylanilin.

2-Benzyl-3-chlor-indazol $C_{14}H_{11}N_2Cl = C_6H_4<^{CCl}_{N}>N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Benzyl-indazolon (Syst. No. 3567) mit der 7-fachen Menge Phosphoroxychlorid im Rohr auf 120—125° (E. FISCHER, BLOCHMANN, *B.* **35**, 2318). — Prismen (aus Petroläther). F: 47,5° (korr.). $Kp_{0,25}$: ca. 132—134°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Bei der Reduktion mit Zinkstaub + konz. Salzsäure entsteht 2-Benzylindazol.

1-Acetyl-3-chlor-indazol $C_9H_7ON_2Cl = C_6H_4<^{CCl}_{N(CO\cdot CH_3)}>N$. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, LANGE, *B.* **55** [1922], 1149, 1150, 1158, 1159; v. AU., *B.* **58** [1925], 2083; v. AU., ERNECKE, WOLTER, *A.* **478** [1930], 154, 155. — *B.* Beim Behandeln von 3-Chlor-indazol mit Acetanhydrid in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure (E. FISCHER, SEUFFERT, *B.* **34**, 797). — F: 67° (korr.) (F., S.).

2(?)-Nitroso-3-chlor-indazol $C_7H_4ON_3Cl = C_6H_4<^{CCl}_{N}>N\cdot NO(?)$. *B.* Beim Versetzen von 3-Chlor-indazol in Eisessig mit Natriumnitrit-Lösung unter Kühlung (E. FISCHER, SEUFFERT, *B.* **34**, 797). — Nadeln (aus Alkohol). F: 89—90° (korr.).

3.5-Dichlor-indazol $C_7H_4N_2Cl_2$, Formel I bezw. II. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, LANGE, *B.* **55** [1922], 1141, 1157. — *B.* Neben 3-o-Toluolazo-indazol und Indazol beim Diazotieren von o-Toluidin in salzsaurer Lösung, Behandeln der Diazoniumsalz-Lösung mit verd. Natronlauge in der Kälte und Extrahieren des Reaktionsprodukts mit kalter verdünnter Salzsäure (BAMBERGER, WILDI, *B.* **39**, 4279, 4284). — Nadeln (aus Xylol). F: 242—242,5° (korr.); sublimierbar; schwer flüchtig mit Wasserdampf; sehr schwer löslich in Wasser, Chloroform und Benzol, leicht in Alkohol, Aceton und siedendem Xylol; schwer löslich in konz. Salzsäure, löslich in siedender verdünnter Natronlauge (B., W.).

I. Cl·$C_6H_3<^{CCl}_{NH}>N$ II. Cl·$C_6H_3<^{CCl}_{N}>NH$

3-Brom-indazol $C_7H_5N_2Br = C_6H_4<^{CBr}_{NH}>N$ bezw. $C_6H_4<^{CBr}_{N}>NH$. *B.* Beim Kochen von Indazol-triazolen (Syst. No. 3567) mit Bromwasserstoffsäure, neben anderen Produkten (BAMBERGER, *B.* **32**, 1792). — Nadeln (aus Wasser oder Ligroin). F: 144°. Mäßig löslich in heißem Wasser, leicht in Chloroform, Benzol und Eisessig, sehr leicht in Aceton. Löslich in kalten Alkalilaugen, fast unlöslich in Mineralsäuren.

5-Brom-indazol $C_7H_5N_2Br$, Formel III bezw. IV. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, LANGE, *B.* **55** [1922], 1154. — *B.* Aus 5-Brom-indazol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3646) beim Erhitzen für sich über 240° oder besser mit Wasser auf ca. 200° (E. FISCHER, TAFEL, *A.* **227**, 311, 331). Neben anderen Produkten beim Kochen von Indazol-triazolen (Syst. No. 3567) mit konz. Bromwasserstoffsäure (BAMBERGER, *B.* **32**, 1791). — Nadeln (aus Wasser oder Ligroin). F: 124° [1]) (F., T.), 124—125° (B.). Sublimiert beim Erhitzen auf dem Wasserbad (B.). Ziemlich schwer flüchtig mit Wasserdampf

III. Br·$C_6H_3<^{CH}_{NH}>N$ IV. Br·$C_6H_3<^{CH}_{N}>NH$

---

[1]) Tritt nach v. AUWERS, LANGE (*B.* **55**, 1154) in zwei Modifikationen, einer „labilen" und einer stabilen Form auf. Der Schmelzpunkt 124° kommt der „labilen" Form zu; die stabile Form schmilzt bei 132—133°.

(B.). Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Chloroform, ziemlich leicht in kaltem Eisessig und Benzol, sehr schwer in kaltem Wasser und kaltem Ligroin (B.). Löslich in heißer Natronlauge (F., T.), löslich in Salzsäure (B.). — Liefert beim Behandeln mit Bromwasser 3.5-Dibrom-indazol (F., T.).

1-Äthyl-5-brom-indazol $C_9H_9N_2Br = C_6H_3Br<\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{N(C_2H_5)}\!\!>N$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Äthyl-5-brom-indazol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3646) über den Schmelzpunkt (E. FISCHER, TAFEL, *A.* **227**, 339). — Krystalle. F: 48°. Destilliert unzersetzt. Leicht flüchtig mit Wasserdampf unter Verbreitung eines intensiven Geruchs. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, sehr schwer in Wasser. Unlöslich in Säuren und Alkalien.

3.5-Dibrom-indazol $C_7H_4N_2Br_2$, Formel I bezw. II. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, LANGE, *B.* **55** [1922], 1141, 1160. — *B.* Durch Einw. von Bromwasser auf Indazol in wäßriger oder salzsaurer Lösung, auf 5-Brom-indazol in heißer wäßriger Lösung oder auf 5-Brom-indazol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3646) in heißer essigsaurer Lösung (E. FISCHER, TAFEL, *A.* **227**, 311, 312, 331). Neben anderen Produkten beim Kochen von Indazol-triazolen (Syst. No. 3567) mit konz. Bromwasserstoffsäure (BAMBERGER, *B.* **32**, 1788). — Nadeln (aus Chloroform oder Toluol). F: 239—240° (F., T.), 243,5° (B.), 245—246° (JACOBSON, HUBER, *B.* **41**, 665). Sublimiert unzersetzt; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und warmem Chloroform, schwer löslich in siedendem Wasser (F., T.; B.). Sehr leicht löslich in heißer Natronlauge, krystallisiert aus der alkal. Lösung beim Erkalten unverändert aus (F., T.). Ziemlich schwer löslich in rauchender Salzsäure (B.). — Wird von Chromsäure in siedendem Eisessig nicht, von Kaliumpermanganat schon in der Kälte angegriffen (F., T.). Beim Behandeln mit Natriumamalgam entsteht Indazol (F., T.).

I. $Br\cdot C_6H_3<\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr}{NH}\!\!>N$ II. $Br\cdot C_6H_3<\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{=CBr}{=N}\!\!>NH$

3-Jod-indazol $C_7H_5N_2I = C_6H_4<\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CI}{NH}\!\!>N$ bezw. $C_6H_4<\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CI}{N}\!\!>NH$. *B.* Bei der Einw. von Kaliumjodid auf Indazol-triazolen (Syst. No. 3567) in verd. Salzsäure (BAMBERGER, *B.* **32**, 1787). — Nadeln (aus Ligroin). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen. F: 139—140°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, mäßig in siedendem Ligroin, leicht in Alkohol und Äther. Löslich in Natronlauge und rauchender Salzsäure. Die wäßr. Lösung riecht phenolartig.

2-Oxy-3-nitroso-indazol $C_7H_5O_2N_3 = C_6H_4<\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{C(NO)}{N}\!\!>N\cdot OH$. Vgl. hierzu Indiazonoxim-2-oxyd $C_6H_4<\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{C(:N\cdot OH)}{N}\!\!>N:O$, Syst. No. 3568.

4-Nitro-indazol $C_7H_5O_2N_3$, Formel III bezw. IV. *B.* Beim Diazotieren von 6-Nitro-2-amino-toluol in viel Eisessig mit Natriumnitrit-Lösung und 18-stdg. Aufbewahren der Diazo-Lösung (NOELTING, *B.* **37**, 2583). Beim Kochen von 3.3'-Dinitro-2.2'-dimethyl-diazoaminobenzol mit Eisessig (N.). — Nadeln (aus Wasser). F: 203°; sehr leicht löslich in Aceton und Eisessig, leicht in Alkohol. Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin (N.). In Alkalien mit gelber bis roter Farbe löslich; die alkal. Lösung färbt sich beim Erhitzen auf ca. 80° dunkel unter Abscheidung eines schwarzen Harzes (N.). Liefert beim Behandeln mit Dimethylsulfat und Kalilauge ein Gemisch aus 1-Methyl-4-nitro-indazol und etwa doppelt soviel 2-Methyl-4-nitro-indazol (N.; v. AUWERS, FRESE, *B.* **58** [1925], 1371, 1374). — $2C_7H_5O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (N.).

III. $O_2N\cdot C_6H_3<\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{NH}\!\!>N$ IV. $O_2N\cdot C_6H_3<\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{=CH}{=N}\!\!>NH$

1-Benzoyl-4-nitro-indazol $C_{14}H_9O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_3<\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{N(CO\cdot C_6H_5)}\!\!>N$. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, SCHWEGLER, *B.* **53** [1920], 1211, 1223; v. AU., *B.* **58** [1925], 2083. — *B.* Bei Einw. von Benzoylchlorid und wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf 4-Nitro-indazol (NOELTING, *B.* **37**, 2584). — Nadeln. F: 162—163° (N.).

5-Nitro-indazol $C_7H_5O_2N_3$, Formel V bezw. VI. *B.* Bei mehrtägigem Aufbewahren der aus 5-Nitro-2-amino-toluol in starker Essigsäure erhaltenen Diazo-Lösung (NOELTING, *B.* **37**, 2584). — Nadeln. F: 208°. Wenig flüchtig mit Wasserdampf. Sehr leicht löslich in Aceton und Eisessig, leicht in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin. Die konzentrierte alkalische Lösung ist rot, die verdünnte gelb.

V. $O_2N\cdot C_6H_3<\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{NH}\!\!>N$ VI. $O_2N\cdot C_6H_3<\!\!\genfrac{}{}{0pt}{}{=CH}{=N}\!\!>NH$

1(oder 2)-Methyl-5-nitro-indazol $C_8H_7O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_3<\overset{CH}{N(CH_3)}>N$ oder $O_2N\cdot C_6H_3<\overset{CH}{N}>N\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. FRIES, *A.* **454** [1927], 306. — *B.* Beim Behandeln von 5-Nitro-indazol in alkal. Lösung mit Dimethylsulfat (NOELTING, *B.* **37**, 2584). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 128—129°; bei gewöhnlichem Druck fast unzersetzt destillierbar; verpufft bei starkem Erhitzen; leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol; löslich in 12%iger Salzsäure (N.). — Chloroplatinat. Gelbe Nadeln. Wird durch Wasser oder Alkohol zerlegt (N.).

1-Acetyl-5-nitro-indazol $C_9H_7O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_3<\overset{CH}{N(CO\cdot CH_3)}>N$. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, SCHWEGLER, *B.* **53** [1920], 1211, 1221; v. AU., *B.* **58** [1925], 2083. — *B.* Beim Erhitzen von 5-Nitro-indazol mit Acetanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure (NOELTING, *B.* **37**, 2585). — Nadeln. F: 158—159°; wird beim Kochen mit verd. Alkohol oder durch Kalilauge in der Kälte verseift (N.).

6-Nitro-indazol $C_7H_5O_2N_3$, Formel I bezw. II. *B.* Beim Stehenlassen der durch Diazotieren von 4-Nitro-2-amino-toluol in Eisessig mit Natriumnitrit-Lösung erhaltenen Diazo-Lösung (NOELTING, *B.* **37**, 2579; vgl. WITT, N., GRANDMOUGIN, *B.* **23**, 3636; MICHEL, G., *B.* **26**, 2349). Beim Kochen von 5.5'-Dinitro-2.2'-dimethyl-diazoaminobenzol (Bd. XVI, S. 703) mit Eisessig (W., N., G., *B.* **25**, 3156). — Nadeln (aus Wasser, Alkohol, Eisessig oder Xylol). F: 181°; in kleinen Mengen erhitzt unzersetzt flüchtig, größere Mengen verkohlen und verpuffen beim Erhitzen; leicht löslich in Alkalien mit gelbroter Farbe (W., N., G., *B.* **23**, 3637). — Wird von siedender Salpetersäure nicht angegriffen, von Chromsäure in Eisessig vollständig verbrannt (W., N., G., *B.* **23**, 3639). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die siedende alkoholische Lösung entsteht 6-Amino-indazol (W., N., G., *B.* **23**, 3640). Gibt mit alkal. Diazobenzol-Lösung keine Azoverbindung (BAMBERGER, *A.* **305**, 299 Anm. 18). — Natriumsalz. Gelbe Nadeln (W., N., G., *B.* **23**, 3637). — Kaliumsalz. Orangerote Nadeln. Ziemlich schwer löslich (W., N., G., *B.* **23**, 3637). — $AgC_7H_4O_2N_3$. Gelb (W., N., G., *B.* **23**, 3637). — $2C_7H_5O_2N_3 + HCl$. Weißes Pulver. Schmilzt bei 168,5—169,5°, wird bei weiterem Erhitzen wieder fest und ist schließlich vollständig in das freie 6-Nitro-indazol übergegangen; wird durch Wasser und Alkohol hydrolysiert (N.). — $2C_7H_5O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt (N.).

I. $O_2N\cdot C_6H_3<\overset{CH}{NH}>N$ II. $O_2N\cdot C_6H_3<\overset{CH}{N}>NH$

2-Methyl-6-nitro-indazol $C_8H_7O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_3<\overset{CH}{N}>N\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, SCHWEGLER, *B.* **53** [1920], 1216, 1219. — *B.* Aus 6-Nitro-indazol beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° oder mit Methyljodid und alkoh. Kalilauge unter Rückfluß oder im Rohr (WITT, NOELTING, GRANDMOUGIN, *B.* **23**, 3638) oder beim Schütteln mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung (N., *B.* **37**, 2578). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 159°; löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser und Ligroin (W., N., G.). Löslich in verd. Salzsäure (N.). — $2C_8H_7O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Wird durch Wasser und Alkohol zerlegt (N.).

1(oder 2)-Benzyl-6-nitro-indazol $C_{14}H_{11}O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_3<\overset{CH}{N(CH_2\cdot C_6H_5)}>N$ oder $O_2N\cdot C_6H_3<\overset{CH}{N}>N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$[1]). *B.* Bei der Einw. von Benzylchlorid auf 6-Nitro-indazol in alkoholisch-alkalischer Lösung (NOELTING, *B.* **37**, 2578). — Gelbliche Nadeln (aus Methanol). F: 111—112°.

1-Acetyl-6-nitro-indazol $C_9H_7O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_3<\overset{CH}{N(CO\cdot CH_3)}>N$. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, SCHWEGLER, *B.* **53** [1920], 1211, 1218; v. AU., *B.* **58** [1925], 2083. — *B.* Beim Erwärmen von 6-Nitro-indazol mit Acetanhydrid (WITT, NOELTING, GRANDMOUGIN, *B.* **23**, 3638). — Nadeln (aus Alkohol). F: 139—140°; sublimiert unzersetzt in Blättchen; unlöslich in Wasser (W., N., G.). — Wird durch Alkalilauge leicht verseift (W., N., G.).

1-Benzoyl-6-nitro-indazol $C_{14}H_9O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_3<\overset{CH}{N(CO\cdot C_6H_5)}>N$. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, SCHWEGLER, *B.* **53** [1920], 1211, 1218; v. AU., *B.* **58** [1925], 2083. —

[1]) Über ein beim Erhitzen von 6-Nitro-indazol mit Benzylchlorid entstehendes N-Benzyl-6-nitro-indazol vom Schmelzpunkt 124—125° vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] v. AUWERS, KLEINER, *J. pr.* [2] **118**, 74, 90.

B. Beim Schütteln von 6-Nitro-indazol mit Benzoylchlorid in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (NOELTING, *B.* 37, 2578). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165—165,5° (N.). — Wird durch verd. Natronlauge leicht verseift (N.).

7-Nitro-indazol $C_7H_5O_2N_3$, Formel I bezw. II. *B.* Durch Verkochen von diazotiertem 3-Nitro-2-amino-toluol in mineralsaurer Lösung (NOELTING, *B.* 37, 2558, 2575). — Nadeln. F: 186,5—187,5°. Leicht sublimierbar. Ziemlich flüchtig mit Wasserdampf.

I. $C_6H_3(NO_2)<^{CH}_{NH}>N$ II. $C_6H_3(NO_2)<^{CH}_{N}>NH$

1(oder 2)-Methyl-7-nitro-indazol $C_8H_7O_2N_3 = O_2N\cdot C_6H_3<^{CH}_{N(CH_3)}>N$ oder $O_2N\cdot C_6H_3<^{CH}_{N}>N\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 7-Nitro-indazol mit Dimethylsulfat und Kalilauge, anscheinend neben einem Isomeren (NOELTING, *B.* 37, 2576). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 144—145°. — Sehr beständig gegen hydrolysierende Agenzien.

2-Acetyl-7-nitro-indazol $C_9H_7O_3N_3 = O_2N\cdot C_6H_3<^{CH}_{N}>N\cdot CO\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, DEMUTH, *A.* 451 [1927], 285, 302. — *B.* Beim Erwärmen von 7-Nitro-indazol mit Acetanhydrid (NOELTING, *B.* 37, 2576). — Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 131—132° (N.). — Wird schon beim Umkrystallisieren aus Alkohol verseift (N.).

3-Brom-6-nitro-indazol $C_7H_4O_2N_3Br$, Formel III bezw. IV. *B.* Beim Behandeln von 6-Nitro-indazol mit Bromwasser (WITT, NOELTING, GRANDMOUGIN, *B.* 23, 3639). — Nadeln (aus Alkohol). F: 229°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

III. $O_2N\cdot C_6H_3<^{CBr}_{NH}>N$ IV. $O_2N\cdot C_6H_3<^{CBr}_{N}>NH$

5.7-Dinitro-indazol $C_7H_4O_4N_4$, Formel V bezw. VI. *B.* Durch Verkochen einer beim Eintragen von 6-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) in nicht zu stark gekühlte Salpetersäure (D: 1,51) erhaltenen Lösung von 3.5-Dinitro-toluol-diazoniumnitrat-(2) (ZINCKE, *A.* 339, 223, 224). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 215°. Leicht löslich in Eisessig, Chloroform, Aceton und warmem Alkohol, schwerer in Benzol und Äther, unlöslich in Benzin und Wasser. — Natriumsalz. Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). — $AgC_7H_3O_4N_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag; unlöslich in Wasser. — Acetylderivat. F: 196°.

V. $(O_2N)_2C_6H_2<^{CH}_{NH}>N$ VI. $(O_2N)_2C_6H_2<^{CH}_{N}>NH$

3. ***N.N'-Methenyl-o-phenylendiamin, Benzimidazol*** $C_7H_6N_2$, s. nebenstehende Formel. Die eingezeichnete Bezifferung gilt für die vom Namen „Benzimidazol" abgeleiteten Namen. — *B.* Aus o-Phenylendiamin durch Einw. von Chloroform und alkoh. Kalilauge bei 50° (GRASSI-CRISTALDI, LAMBARDI, *G.* 25 I, 225), beim Kochen mit hochprozentiger oder wasserfreier Ameisensäure (WUNDT, *B.* 11, 826; vgl. HELLER, KÜHN, *B.* 37, 3116 Anm.; PAULY, GUNDERMANN, *B.* 41, 4012), beim Behandeln mit Dichlormethyl-formamidin-hydrochlorid (Bd. II, S. 90) in heißem Benzol (DAINS, *B.* 35, 2503) oder mit Ameisenessigsäureanhydrid (BÉHAL, D. R. P. 115334; *C.* 1900 II, 1141; *Frdl.* 6, 1281). — Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (SADEBECK, *Ann. Phys.* [N. F.] 5, 573; *J.* 1878, 167; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 620). F: 170° (GR.-CR., LA.). Kp: oberhalb 360° (WU.). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (GR.-CR., LA.; P., GU.), sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, fast unlöslich in Benzol und Ligroin (GR.-CR., LA.). Leicht löslich in Salzsäure; aus der sauren Lösung durch Ammoniak fällbar (WU.). Löslich in wäßr. Alkalien; wird aus der alkal. Lösung durch Säuren (auch Kohlensäure) abgeschieden, durch überschüssige Mineralsäure wieder gelöst (BAMBERGER, LORENZEN, *A.* 273, 281). Einsäurige Base (WU.). — Liefert bei der Oxydation mit siedender Kaliumpermanganat-Lösung Oxalsäure und geringe Mengen Imidazol-dicarbonsäure-(4.5) (Syst. No. 3667) (BA., BERLÉ, *A.* 273, 338). Gibt beim Behandeln mit Jod-Lösung und verd. Natronlauge 2-Jod-benzimidazol (P., GU.). Wird durch Einw. von Salpeterschwefelsäure in 5(bezw. 6)-Nitro-benzimidazol übergeführt (BA., BE.; O. FISCHER, HESS, *B.* 36, 3968). Wird von Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 230° und von konz. Salzsäure im Rohr bei 270° nicht verändert (FI., *B.* 22, 645). Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf 90—100° 1-Methyl-benzimidazol (FI., *B.* 22, 644); erhitzt man auf 140—150°, so erhält man 1.3-Dimethyl-benzimidazolium-

jodid (Fi., Fussenegger, *B.* **34**, 936; vgl. Fi., Rigaud, *B.* **35**, 1258). Geht bei der Einw. von Chloral im Rohr bei 100° in 1-[β.β.β-Trichlor-α-oxy-äthyl]-benzimidazol (S. 133) über (Ba., *A.* **273**, 372). Beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat entsteht N.N'-Diacetyl-o-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 20) (He., Kü., *B.* **37**, 3116). Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 100° (Ba., Be., *A.* **273**, 360) oder Behandeln mit Benzoylchlorid in Pyridin unter Kühlung (He., Kü.) führt zu 1-Benzoyl-benzimidazol. Läßt man Benzoylchlorid in verd. Natronlauge einwirken, so bilden sich N.N'-Dibenzoyl-o-phenylendiamin und Ameisensäure (Ba., Be., *A.* **273**, 346). Benzimidazol liefert mit alkal. Diazobenzol-Lösung keine Azoverbindung (Ba., *A.* **305**, 298 Anm. 18). — $AgC_7H_5N_2$. Weißer Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser, Ammoniak und organischen Lösungsmitteln (Ba., Lo.). — $C_7H_6N_2 + HCl + H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (Wu.). — $C_7H_6N_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbe, federartige Krystalle (aus verd. Salzsäure) (Wu.). — $2C_7H_6N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln (aus Wasser) (Gr.-Cr., La.).

1-Methyl-benzimidazol $C_8H_8N_2 = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(CH_3)}{>}CH$. *B.* Beim Behandeln von o-Phenylendiamin in schwach salzsaurer Lösung mit Formaldehyd (O. Fischer, Wreszinski, *B.* **25**, 2711). Beim Kochen von N-Methyl-o-phenylendiamin mit krystallisierter Ameisensäure (Fi., Veiel, *B.* **38**, 321). Beim Erhitzen von Benzimidazol mit Methyljodid in Methanol oder in Äther im Rohr auf 90—100° (Fi., *B.* **22**, 644; vgl. Fi., V.). Bei der Destillation von 1.3-Dimethyl-2-oxy-benzimidazolin (s. u.), neben anderen Produkten (Fi., Fussenegger, *B.* **34**, 939). — Prismen (aus Petroläther). F: 61°; Kp_{735}: 278—280°; schwer flüchtig mit Wasserdampf (Fi., V.). $D_4^{17,1}$: 1,1283 (Brühl, *Ph. Ch.* **22**, 390). $n_\alpha^{17,1}$: 1,5945; $n_D^{17,1}$: 1,6013; $n_\gamma^{17,1}$: 1,6350 (Br.). — $C_8H_8N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol) (Fi., V.). F: 228° (Fi., Fu., *B.* **34**, 936). — $C_8H_8N_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (Fi., *B.* **22**, 645). — $2C_8H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Rotgelbe Prismen; ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (Fi., V.). — Pikrat $C_8H_8N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Nadeln (aus Wasser). F: 244° Fi., V.).

1.3-Dimethyl-benzimidazoliumhydroxyd bezw. **1.3-Dimethyl-2-oxy-benzimidazolin** $C_9H_{12}ON_2$, Formel I bezw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. Zur Konstitution der Base und der Salze vgl. O. Fischer, Rigaud, *B.* **34**, 4203; **35**, 1258. — *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Benzimidazol mit 1 Mol

$$\text{I. } C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)(OH)}{N(CH_3)}{>}CH \qquad \text{II. } C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)}{N(CH_3)}{>}CH\cdot OH$$

Methyljodid in Methanol im Rohr auf 140—150° oder beim Behandeln von 1-Methyl-benzimidazol mit Methyljodid (O. Fischer, Fussenegger, *B.* **34**, 936), das Formiat beim Erhitzen von N.N'-Dimethyl-o-phenylendiamin mit konz. Ameisensäure auf 140° (Fi., Fu., *B.* **34**, 938). Die freie Base entsteht beim Zersetzen der Salze mit Alkalilauge (Fi., Fu., *B.* **34**, 936; Fi., Ri., *B.* **35**, 1259) oder beim Kochen des Chlorids mit der berechneten Menge Silberoxyd und Wasser (Fi., Ri., *B.* **35**, 1259). — Die Base krystallisiert aus Ligroin in Nadeln. F: 74—75°; stark basisch (Fi., Fu.). Bildet bei der Einw. von Säuren die 1.3-Dimethylbenzimidazoliumsalze zurück (Fi., Ri., *B.* **34**, 4203; **35**, 1258). Gibt bei der Destillation neben anderen Produkten 1-Methyl-benzimidazol und 1.3-Dimethyl-benzimidazolon (Syst. No. 3567) (Fi., Fu.). Letzteres entsteht auch bei der Oxydation der Base mit Kaliumpermanganat (Fi., Fu.). Die Base bezw. ihre Salze liefern beim Kochen mit Alkalien N.N'-Dimethyl-o-phenylendiamin und Ameisensäure (Fi., Fu.). Schüttelt man die wäßr. Lösung des Chlorids mit der berechneten Menge Silberoxyd, so entsteht eine alkal. Lösung, die an Äther nichts abgibt; durch Kochen dieser alkal. Lösung erhält man die Carbinolbase, die mit Äther ausgeschüttelt werden kann; dampft man mit überschüssigem Silberoxyd ein, so bildet sich unter Abscheidung von Silber 1.3-Dimethyl-benzimidazolon (Fi., Ri., *B.* **35**, 1259). — Chlorid $C_9H_{11}N_2\cdot Cl + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F (des getrockneten Salzes): 240°; aus alkoh. Lösung durch Äther fällbar (Fi., Ri., *B.* **35**, 1258). — Jodid $C_9H_{11}N_2\cdot I$. F: 144° (Fi., Fu.). — $C_9H_{11}N_2\cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure) (Fi., Fu.; Fi., Ri., *B.* **35**, 1258). F: 227—228° (Fi., Ri., *B.* **35**, 1258). — $2C_9H_{11}N_2\cdot Cl + PtCl_4$ (bei 110°). Rote Prismen (Fi., Fu.). F: 276° (Fi., Ri., *B.* **35**, 1258).

1-Phenyl-benzimidazol $C_{13}H_{10}N_2 = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(C_6H_5)}{>}CH$. *B.* Beim Kochen von 2-Amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 16) mit Ameisensäure (O. Fischer, Rigaud, *B.* **34**, 4204; vgl. Bamberger, Lagutt, *B.* **31**, 1506). — Nadeln (aus Ligroin). F: 97°; leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwer in Wasser (F., R.). — $C_{13}H_{10}N_2 + HCl + HgCl_2$. Spieße (aus verd. Alkohol) (F., R.). F: 145—146,5° (B., L.). Schwer löslich (F., R.). — $2C_{13}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Prismen oder Blättchen (aus verd. Salzsäure) (F., R.). — Pikrat $C_{13}H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Haarförmige Nadeln (aus verd. Alkohol), die sich nach 4—6 Stunden in der Flüssigkeit wieder lösen, worauf hellgelbe Säulen auskrystallisieren (F., R.).

3-Methyl-1-phenyl-benzimidazoliumhydroxyd bezw. **3-Methyl-1-phenyl-2-oxy-benzimidazolin** $C_{14}H_{14}ON_2$, Formel I bezw. II bezw. III. Die Konstitution der Base entspricht der Formel III, die der Salze der Formel I bezw. II. — *B.* Das Jodid entsteht beim

I. $C_6H_4<\substack{N(CH_3)(OH)\\N(C_6H_5)}>CH$ II. $C_6H_4<\substack{N(CH_3)\\N(C_6H_5)(OH)}>CH$ III. $C_6H_4<\substack{N(CH_3)\\N(C_6H_5)}>CH\cdot OH$

Erhitzen von 1-Phenyl-benzimidazol mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf 130° (O. Fischer, Ribaud, *B.* **34**, 4204). Die freie Base erhält man durch Behandeln der heißen Jodid-Lösung mit Natronlauge (F., R.). — Die Base krystallisiert aus verd. Alkohol in Säulen. F: 168° (F., R.). Wird durch Kochen mit Natronlauge nur sehr langsam (F., R.), rascher durch Behandeln mit alkoh. Kalilauge (Fi., *B.* **37**, 552) in N-Methyl-N'-phenyl-o-phenylendiamin (Bd. XIII, S 17) übergeführt. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violettroter Farbe (F., R.). — Jodid $C_{14}H_{13}N_2\cdot I$. Blättchen (aus Wasser). F: 200° (F., R.).

1-p-Tolyl-benzimidazol $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_4<\substack{N\\N(C_6H_4\cdot CH_3)}>CH$. *B.* Beim Kochen von N-p-Tolyl-o-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 18) mit wasserfreier Ameisensäure (Jacobson, Lischke, *A.* **303**, 378). — Dickflüssige Masse. — $C_{14}H_{12}N_2+HCl+HgCl_2$. Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 160°. — Pikrat. Krystalldrusen (aus absol. Alkohol). F: 163—164°.

1.3-Dibenzyl-benzimidazoliumhydroxyd bezw. **1.3-Dibenzyl-2-oxy-benzimidazolin** $C_{21}H_{20}ON_2$, Formel IV bezw. V. Die Konstitution der Base entspricht der Formel V, die der Salze der Formel IV. — *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von Benzimidazol mit Benzylchlorid unter Druck auf 100° (O. Fischer, Veiel, *B.* **38**, 322). Die freie Base erhält man

IV. $C_6H_4<\substack{N(CH_2\cdot C_6H_5)(OH)\\N(CH_2\cdot C_6H_5)}>CH$ V. $C_6H_4<\substack{N(CH_2\cdot C_6H_5)\\N(CH_2\cdot C_6H_5)}>CH\cdot OH$

beim Behandeln der heißen wäßrigen Lösung des Chlorids mit Kaliumhydroxyd (F., V.). — Die Base krystallisiert aus Äther + Petroläther in Warzen. F: 113—114°. Wird durch Kochen mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge unter Bildung von N.N'-Dibenzyl-o-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 19) und Ameisensäure aufgespalten. — Chlorid $C_{21}H_{19}N_2\cdot Cl$. Federförmige Krystalle (aus stark verdünntem, salzsäurehaltigem Alkohol). — Chloroaurat. Goldgelbes Krystallpulver. F: 155°. Schwer löslich in Wasser. — $2C_{21}H_{19}N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver. F: 216°. Schwer löslich. — Pikrat. Citronengelbe Nadeln (aus Wasser). F: 208°.

1-[β.β.β-Trichlor-α-oxy-äthyl]-benzimidazol $C_9H_7ON_2Cl_3 = C_6H_4<\substack{N\\N[CH(OH)\cdot CCl_3]}>CH$. *B.* Beim Erhitzen von Benzimidazol mit Chloral im Rohr auf 100° (Bamberger, *A.* **273**, 372). — Krystallkörner mit 1 H_2O, die bei ca. 122° zu sintern beginnen, bei ca. 131° unter Zersetzung schmelzen; benzolhaltige Platten (aus Benzol), die bei 75—81° schmelzen. Die H_2O-haltige Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Benzol, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Ligroin. Löslich in heißem Wasser unter Zersetzung. Verdünnte Mineralsäuren und Alkalien bewirken Spaltung in die Ausgangsverbindungen.

1-Benzoyl-benzimidazol $C_{14}H_{10}ON_2 = C_6H_4<\substack{N\\N(CO\cdot C_6H_5)}>CH$. *B.* Aus Benzimidazol beim Erhitzen mit überschüssigem Benzoylchlorid im Wasserbad (Bamberger, Berlé, *A.* **273**, 360) oder beim Behandeln mit 2 Mol Benzoylchlorid in Pyridin unter Kühlung (Heller, *B.* **37**, 3116). — Nadeln (aus Ligroin). F: 91—92°; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, sehr schwer in kaltem Ligroin; wird durch kochendes Wasser oder durch verd. Mineralsäuren bei Zimmertemperatur in Benzimidazol und Benzoesäure gespalten; beim Stehenlassen mit 10%iger Kalilauge erfolgt in der Hauptsache dieselbe Zersetzung, daneben bilden sich geringe Mengen einer alkaliunlöslichen, bei 134—135° schmelzenden Verbindung (Ba., Be.). — Salz der Benzoesäure. F: 94—98° (Ba., Be.).

2-Chlor-benzimidazol $C_7H_5N_2Cl = C_6H_4<\substack{N\\NH}>CCl$. *B.* Beim Erhitzen von Benzimidazolon (Syst. No. 3567) mit Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid auf 110—115° (Manuelli, Recchi, *R. A. L.* [5] **9** II, 271). — Weißes Pulver (aus verd. Alkohol). F: ca. 215°.

5(bezw. 6)-Chlor-benzimidazol $C_7H_5N_2Cl$, Formel I bezw. II. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-phenylendiamin-(1.2) mit konz. Ameisensäure (O. FISCHER, *B.* 37, 556). — Krystallisiert aus Benzol + Ligroin in Nadeln vom Schmelzpunkt 125°, aus Wasser in wasserhaltigen Nadeln vom Schmelzpunkt 85°. — $2C_7H_5N_2Cl + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Prismen (aus verd. Salzsäure).

1-Methyl-5-chlor-benzimidazol $C_8H_7N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von N.N-Dimethyl-4-chlor-2-nitro-anilin (Bd. XII, S. 729) mit Zinn + Salzsäure, neben N[1].N[1]-Dimethyl-4-chlor-phenylendiamin-(1.2) (PINNOW, *B.* 31, 2984, 2985). — Kp: oberhalb 270°. — $2C_8H_7N_2Cl + 2HCl + HgCl_2$. Nadeln (aus 10%iger Salzsäure). F: 243—244°.

1.3-Dimethyl-5-chlor-benzimidazoliumhydroxyd bezw. **1.3-Dimethyl-5-chlor-2-oxy-benzimidazolin** $C_9H_{11}ON_2Cl$, Formel III bezw. IV. Die Konstitution der Base entspricht der Formel IV, die der Salze der Formel III. — *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen

III. $C_6H_3Cl{<}{N(CH_3)(OH) \atop N(CH_3)}{\gt}CH$ IV. $C_6H_3Cl{<}{N(CH_3) \atop N(CH_3)}{\gt}CH\cdot OH$

von 1-Methyl-5-chlor-benzimidazol mit Methyljodid und Methanol unter Druck auf 120° bis 130° (O. FISCHER, *B.* 37, 556). Die freie Base erhält man beim Behandeln des Jodids mit kalter Natronlauge (F.). — Die Base krystallisiert aus verd. Methanol in Prismen. F: 106°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Pyridin, etwas schwerer in Ligroin und Wasser. Färbt sich an feuchter Luft violettrot. Beim Kochen der Base oder des Jodids mit Natronlauge entsteht N.N'-Dimethyl-4-chlor-phenylendiamin-(1.2). — Jodid $C_9H_{10}ClN_2\cdot I$. Tafeln (aus verd. Alkohol).

4.5.7(bezw. 4.6.7)-Trichlor-benzimidazol $C_7H_3N_2Cl_3$, Formel V bezw. VI. *B.* Bei der Reduktion von 3.4.6-Trichlor-2-nitro-formanilid (Bd. XII, S. 736) mit Eisen und verd. Salzsäure in Xylol (BASF, D. R. P. 178299; *C.* 1907 I, 197; *Frdl.* 8, 99). Beim Schmelzen von N'-Formyl-3.4.6-trichlor-phenylendiamin-(1.2) (Bd. XIII, S. 27) (BASF). — F: 303—304°. Sublimierbar.

1-Methyl-4.5.7-trichlor-benzimidazol $C_8H_5N_2Cl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von N-Methyl-3.4.6-trichlor-2-nitro-formanilid mit Eisen und verd. Essigsäure in Xylol (BASF, D. R. P. 178299; *C.* 1907 I, 197; *Frdl.* 8, 99). — F: 159—160°. Kp_{14}: 230°.

5(bezw. 6)-Brom-benzimidazol $C_7H_5N_2Br$, Formel VII bezw. VIII. *B.* Beim Kochen von 4-Brom-phenylendiamin-(1.2) mit wasserfreier Ameisensäure (O. FISCHER, MOUSON, *B.* 38, 325). — Nadeln (aus Wasser). F: 137°. Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Äther und Benzol, schwer in kaltem Wasser. — $C_7H_5N_2Br + HCl + AuCl_3$ (bei 110°). Gelbe Nadeln. — $2C_7H_5N_2Br + 2HCl + PtCl_4$ (bei 110°). Rötlichgelbe Prismen.

1.3-Dimethyl-5-brom-benzimidazoliumhydroxyd bezw. **1.3-Dimethyl-5-brom-2-oxy-benzimidazolin** $C_9H_{11}ON_2Br$, Formel IX bezw. X. Die Konstitution der Base entspricht der Formel X, die der Salze der Formel IX. — *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 5(bezw. 6)-Brom-benzimidazol mit Methyljodid in Methanol unter Druck auf 130°

IX. $C_6H_3Br{<}{N(CH_3)(OH) \atop N(CH_3)}{\gt}CH$ X. $C_6H_3Br{<}{N(CH_3) \atop N(CH_3)}{\gt}CH\cdot OH$

(O. FISCHER, MOUSON, *B.* 38, 326). Die freie Base erhält man beim Behandeln des Jodids in warmer wäßriger Lösung mit Natronlauge (F., M.). — Die Base krystallisiert aus Ligroin in Nadeln. F: 103°. Wird von siedender Natronlauge leicht zu N.N'-Dimethyl-4-brom-phenylendiamin-(1.2) und Ameisensäure aufgespalten. — Jodid $C_9H_{10}BrN_2\cdot I$. Nadelbüschel (aus Wasser). F: 251°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

1-Phenyl-6-brom-benzimidazol $C_{13}H_9N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 5-Brom-2-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 28) mit wasserfreier Ameisensäure (JACOBSON, GROSSE, *A.* 303, 325). — Weiße, an der Luft sich schwach violett färbende Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 110°. Löslich in verd. Mineralsäuren, unlöslich in Essigsäure. Konz. Salpetersäure fällt aus der salzsauren Lösung ein sehr schwer lösliches Nitrat in Nadeln.

4.6(bezw.5.7)-Dibrom-benzimidazol $C_7H_4N_2Br_2$, Formel I bezw. II. *B.* Bei der Oxydation von 4.6(bezw. 5.7)-Dibrom-2-styryl-benzimidazol (S. 258) mit Kaliumpermanganat (BACZYŃSKI, NIEMENTOWSKI, *C.* 1902 II, 942). — Mikroskopische, weiße Plättchen mit 1 H_2O. F: 225°. Löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser.

I. $Br\cdot C_6H_2(Br)<{}^{N}_{NH}>CH$ II. $Br\cdot C_6H_2(Br)<{}^{NH}_{N}>CH$

4.5.6.7-Tetrabrom-benzimidazol $C_7H_2N_2Br_4 = C_6Br_4<{}^{N}_{NH}>CH$. *B.* Durch Oxydation von 4.5.6.7-Tetrabrom-2-styryl-benzimidazol (S. 258) mit Kaliumpermanganat (B., N., *C.* 1902 II, 942). — Mikroskopische, hellgelbe Säulen. F: 339°. Löslich in Aceton, schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther, unlöslich in Wasser.

2-Jod-benzimidazol $C_7H_5N_2I = C_6H_4<{}^{N}_{NH}>CI$. *B.* Beim Behandeln von Benzimidazol mit Jod-Lösung und Natronlauge (PAULY, GUNDERMANN, *B.* 41, 4012). — Blättchen. F: 187° (Bräunung). Schwer löslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln. — Spaltet bei der Einw. von verd. Essigsäure Jod ab.

1-Phenyl-6-jod-benzimidazol $C_{13}H_9N_2I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 5-Jod-2-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 29) mit wasserfreier Ameisensäure (JACOBSON, FERTSCH, HEUBACH, *A.* 303, 337). — Nadeln (aus Benzol oder aus verd. Alkohol), die sich leicht etwas violett färben. F: 161°. Leicht löslich in Mineralsäuren.

$I\cdot C_6H_3<{}^{N(C_6H_5)}_{N}>CH$

5(bezw. 6)-Nitro-benzimidazol $C_7H_5O_2N_3$, Formel III bezw. IV. *B.* Beim Behandeln von Benzimidazol mit Salpeterschwefelsäure (BAMBERGER, BERLÉ, *A.* 273, 340; O. FISCHER, HESS, *B.* 36, 3968). — Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). F: 203°; leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser, in Äther, Chloroform und Benzol; leicht löslich in Säuren, Alkalien und Soda-Lösung (BA., BE.). Gibt beim Erhitzen mit Methyljodid in Methanol unter Druck auf 130—140° das Jodid und Perjodid des 1.3-Dimethyl-5-nitro-benzimidazoliumhydroxyds (s. u.) (F., H.).

III. $O_2N\cdot C_6H_3<{}^{N}_{NH}>CH$ IV. $O_2N\cdot C_6H_3<{}^{NH}_{N}>CH$

1.3-Dimethyl-5-nitro-benzimidazoliumhydroxyd bezw. **1.3-Dimethyl-5-nitro-2-oxy-benzimidazolin** $C_9H_{11}O_3N_3$, Formel V bezw. VI. Die Konstitution der Base entspricht der Formel VI, die der Salze der Formel V. — *B.* Das Jodid und Perjodid entstehen

V. $O_2N\cdot C_6H_3<{}^{N(CH_3)(OH)}_{N(CH_3)}>CH$ VI. $O_2N\cdot C_6H_3<{}^{N(CH_3)}_{N(CH_3)}>CH\cdot OH$

beim Erhitzen von 5(bezw. 6)-Nitro-benzimidazol mit Methyljodid in Methanol unter Druck auf 130—140° (O. FISCHER, HESS, *B.* 36, 3968), das Formiat entsteht beim Kochen von N.N'-Dimethyl-4-nitro-phenylendiamin-(1.2) (Bd. XIII, S. 29) mit wasserfreier Ameisensäure (F., H., *B.* 36, 3969). Die freie Base erhält man bei der Zersetzung der Salze in warmer wäßriger Lösung mit Soda oder Ammoniak (F., H., *B.* 36, 3969). — Die Base krystallisiert aus verd. Alkohol in hellgelben Blättchen. F: 128°. Löslich in Äther. Wird durch Ätzalkalien in Ameisensäure und N.N'-Dimethyl-4-nitro-phenylendiamin-(1.2) gespalten. — Jodid $C_9H_{10}O_2N_3\cdot I$. Intensiv gelbe Prismen (aus Methanol). F: 259°. Leicht löslich in warmem Methanol; die wäßr. Lösung ist farblos. — $C_9H_{10}O_2N_3\cdot I + 2I$. Braune Prismen (aus Methanol). Spaltet leicht Jod ab.

1-Phenyl-5-nitro-benzimidazol $C_{13}H_9O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-2-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 29) mit Ameisensäure (REISSERT, GOLL, *B.* 38, 102; v. WALTHER, KESSLER, *J. pr.* [2] 74, 204) oder mit Orthoameisensäureäthylester (v. W., K.). Beim Erhitzen von 4-Nitro-2-formamino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 31) mit Salzsäure (v. W., K.). Beim Erhitzen der 1-Phenyl-5-nitro-benzimidazol-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3646) oder ihres Äthylesters mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° (R., G., *B.* 38, 102). — Wasserfreie Nadeln (aus Alkohol) (R., G.); Nadeln mit 2 H_2O (aus verd. Ameisensäure) (v. W., K.). Schmilzt wasserfrei bei 159,5° (R., G.), 156° (v. W., K.), wasserhaltig bei 134° (v. W., K.). Unlöslich in Äther und Benzin, schwer löslich in Benzol, sehr leicht in Aceton und in Säuren (R., G.). Wird durch Zinn + konz. Salzsäure zu 1-Phenyl-5-amino-benzimidazol (Syst. No. 3715) reduziert (v. W., K.). — $C_{13}H_9O_2N_3 + HNO_3$. Nadeln. F: 205°; schwer löslich (v. W., K.). — $2C_{13}H_9O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (v. W., K.).

$O_2N\cdot C_6H_3<{}^{N}_{N(C_6H_5)}>CH$

3-Methyl-1-phenyl-5-nitro-benzimidazoliumhydroxyd bezw. **3-Methyl-1-phenyl-5-nitro-2-oxy-benzimidazolin** $C_{14}H_{13}O_3N_3$, Formel I bezw. II bezw. III. Die Konstitution der Base entspricht der Formel III, die der Salze der Formel I bezw. II. — *B.* Das Jodid

I. $O_2N\cdot C_6H_3\langle {N(CH_3)(OH)} \rangle {N(C_6H_5)} CH$ II. $O_2N\cdot C_6H_3 \langle {N(CH_3)} \rangle {N(C_6H_5)(OH)} CH$ III. $O_2N\cdot C_6H_3\langle {N(CH_3)} \rangle {N(C_6H_5)} CH\cdot OH$

entsteht beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-nitro-benzimidazol mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf 110° (v. WALTHER, KESSLER, *J. pr.* [2] **74**, 206). Die freie Base erhält man beim Behandeln des Jodids mit kalter Natronlauge (v. W., K., *J. pr.* [2] **74**, 241). — Die Base krystallisiert aus Alkohol + Benzol in gelben Nadeln. F: 200°. Leicht löslich in Eisessig und Äther. Wird durch heiße alkoholische Kalilauge unter Bildung von N^2-Methyl-N^1-phenyl-4-nitro-phenylendiamin-(1.2) (Bd. XIII, S. 30) gespalten. — Jodid $C_{14}H_{12}O_2N_3\cdot I$. Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 245° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol.

1-[4-Oxy-phenyl]-5-nitro-benzimidazol $C_{13}H_9O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-4'-oxy-2-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 499) mit 25%iger Ameisensäure (MARON, D. R. P. 175829; *C.* **1906** II, 1797; *Frdl.* **8**, 817). — F: 267—268°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit braunvioletter Farbe. Beim Erhitzen mit Benzidin und Schwefel auf 220—240° entsteht ein olivgrüner Farbstoff.

$O_2N\cdot C_6H_3\langle {N} \rangle {N(C_6H_4\cdot OH)} CH$

5(bezw. 6)-Chlor-x-nitro-benzimidazol $C_7H_4O_2N_3Cl = O_2N\cdot C_6H_2Cl\langle{N \atop NH}\rangle CH$. *B.* Durch Behandeln von 5(bezw. 6)-Chlor-benzimidazol mit kalter Salpeterschwefelsäure (O. FISCHER, LIMMER, *J. pr.* [2] **74**, 62). — Blaßgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 180° bis 181°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol, Äther und Ligroin, leicht in Eisessig und heißem Alkohol. Löslich in kalten Alkalien und Ammoniak sowie in Mineralsäuren.

1.3-Dimethyl-5-chlor-x-nitro-benzimidazoliumhydroxyd bezw. **1.3-Dimethyl-5-chlor-x-nitro-2-oxy-benzimidazolin** $C_9H_{10}O_3N_3Cl$, Formel IV bezw. V. Die Konstitution der Base entspricht der Formel V, die der Salze der Formel IV. — *B.* Das Jodid und Perjodid entstehen beim Erhitzen von 5(bezw. 6)-Chlor-x-nitro-benzimidazol mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf 110° (O. FISCHER, LIMMER, *J. pr.* [2] **74**, 63). Die freie Base erhält

IV. $O_2N\cdot C_6H_2Cl\langle{N(CH_3)(OH) \atop N(CH_3)}\rangle CH$ V. $O_2N\cdot C_6H_2Cl\langle{N(CH_3) \atop N(CH_3)}\rangle CH\cdot OH$

man beim Erwärmen des Jodids mit wäßr. Kalilauge (F., L., *J. pr.* [2] **74**, 64). — Die Base krystallisiert aus Alkohol in gelben Blättchen. F: ca. 215° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. Wird beim Kochen mit alkoh. Kalilauge in Ameisensäure und N.N'-Dimethyl-4-chlor-x-nitro-phenylendiamin-(1.2) (Bd. XIII, S. 32) gespalten. — Jodid $C_9H_9O_2ClN_3\cdot I$. Gelbliche Prismen (aus Wasser). — $C_9H_9O_2ClN_3\cdot I + 2I$. Bläuliche Prismen. Spaltet bei längerem Kochen mit Wasser sowie bei der Einw. von Alkali oder schwefliger Säure Jod ab.

2. Stammkerne $C_8H_8N_2$.

1. ***1.2-Dihydro-cinnolin*** $C_8H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 4-Chlor-cinnolin mit Eisenfeile in verd. Schwefelsäure (BUSCH, RAST, *B.* **30**, 523). — Schwach riechende Blättchen (aus Wasser oder Ligroin). F: 87—88°. Destilliert unzersetzt. Sehr leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer Wasser und Ligroin. Ist eine schwache Base; die Salze werden durch Wasser sofort zerlegt. — Gibt beim Kochen mit Quecksilberoxyd in Benzol Cinnolin. Wird durch Natrium und Alkohol nicht verändert. — $C_8H_8N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol oder Alkohol + Äther). F: 149—150° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol. Wird beim Aufbewahren an der Luft dunkel. — $C_8H_8N_2 + H_2SO_4$. Nadeln. Leicht löslich in Alkohol.

$C_6H_4\langle {CH=CH} \rangle {NH-NH}$

2. ***1.2-Dihydro-phthalazin*** $C_8H_8N_2$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4\langle {CH=N} \rangle {CH_2-NH}$

2-Methyl-1.2-dihydro-phthalazin $C_9H_{10}N_2 = C_6H_4\langle{CH=N \atop CH_2\cdot N\cdot CH_3}\rangle$. *B.* Beim Erwärmen von N-Methyl-phthalaziniumjodid mit Kalilauge, neben N-Methyl-phthalazon (GABRIEL, MÜLLER, *B.* **28**, 1833). — Durchdringend riechendes Öl. Ist auch unter vermindertem Druck nicht unzersetzt destillierbar. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Ist schwach basisch. — Oxydiert sich äußerst leicht zu N-Methyl-

phthalazon. — $C_9H_{10}N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol oder Essigester). F: 140—141° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin. Wird durch Wasser teilweise zersetzt. — Pikrat $C_9H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 93—95° (Zers.).

Hydroxymethylat $C_{10}H_{14}ON_2 = C_8H_7N_2(CH_3)_2 \cdot OH$. — Jodid $C_{10}H_{13}N_2 \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-1.2-dihydro-phthalazin mit Methyljodid im Rohr auf 100° (GABRIEL, MÜLLER, *B.* **28**, 1834). Blättchen (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol). F: 153—154°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Essigester. Bei der Zersetzung mit Alkali erhält man eine mit Wasserdampf leicht flüchtige Base, deren Hydrochlorid bei 159—161° schmilzt.

3. ***3.4-Dihydro-chinazolin*** $C_8H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von N-[2-Nitro-benzyl]-formamid mit Zink und Salzsäure (GABRIEL, *B.* **36**, 807; vgl. G., JANSEN, *B.* **23**, 2814; **24**, 3097). Beim Kochen von jodwasserstoffsaurem 2-Amino-benzylamin mit Ameisensäure und Natriumformiat (G., COLMAN, *B.* **37**, 3645). Entsteht ferner aus 2-Chlor-chinazolin durch Erwärmen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid (G., STELZNER, *B.* **29**, 1313) sowie aus 4-Chlor-chinazolin und 2.4-Dichlor-chinazolin durch Erwärmen mit Jodwasserstoff-Eisessig (G., C., *B.* **38**, 3560, 3562). — Krystalle (aus Benzol), Nadeln (aus Wasser). F: 127° (G., J., *B.* **24**, 3097). Ist unter vermindertem Druck anscheinend unzersetzt destillierbar; Kp_{769}: 303—304° (korr.; teilweise Zersetzung) (G., *B.* **36**, 808). Löst sich bei 16° in ca. 40 Tln. Wasser (G.). Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch (G.). — Wird in alkal. Lösung von Kaliumferricyanid zu Chinazolin oxydiert (G.). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht 1.2.3.4-Tetrahydro-chinazolin (S. 104) (G.). — $C_8H_8N_2 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol) (G., J., *B.* **23**, 2814; **24**, 3098). — $2C_8H_8N_2 + 2HCl + ZnCl_2$. Krystalle (aus Alkohol). F: 184° bis 185° (G.). — $2C_8H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Krystalle. Schwer löslich (G., J., *B.* **23**, 2814). — Pikrat $C_8H_8N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 215° (G., J.). Schwer löslich.

3-Methyl-3.4-dihydro-chinazolin $C_9H_{10}N_2 = C_6H_4\langle{}^{CH_2 \cdot N \cdot CH_3}_{N = CH}$. *B.* Beim Kochen von [2-Amino-benzyl]-methylamin-hydrojodid mit Ameisensäure und Natriumformiat (GABRIEL, COLMAN, *B.* **37**, 3646). — Prismen (aus Benzol). Schmeckt bitter. F: 91—92°. Kp_{764}: 309°. Löslich in Wasser mit stark alkalischer Reaktion. — Hydrojodid. Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — Chloroplatinat. Bräunlichgelbe Nadeln. Sehr schwer löslich. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 193—194°.

3-Äthyl-3.4-dihydro-chinazolin $C_{10}H_{12}N_2 = C_6H_4\langle{}^{CH_2 \cdot N \cdot C_2H_5}_{N = CH}$. *B.* Beim Behandeln von N-Äthyl-N-[2-nitro-benzyl]-formamid mit Zink und Salzsäure (WOLFF, *B.* **25**, 3039). — Öl. — $2C_{10}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. F: 199—202° (Zers.). — Pikrat $C_{10}H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 170—172°. Schwer löslich in Wasser.

3-Allyl-3.4-dihydro-chinazolin $C_{11}H_{12}N_2 = C_6H_4\langle{}^{CH_2 \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2}_{N = CH}$. *B.* Beim Behandeln von N-Allyl-N-[2-nitro-benzyl]-formamid mit Zinkstaub in Eisessig oder wäßrig-alkoholischer Salzsäure (PAAL, *J. pr.* [2] **48**, 571). — Nach Coniin riechendes, intensiv bitter schmeckendes Öl. Siedet nicht ganz unzersetzt bei 280—290°. Ist mit organischen Lösungsmitteln außer Ligroin in jedem Verhältnis mischbar, fast unlöslich in Wasser; leicht löslich in verd. Säuren. — Zersetzt sich am Licht und an der Luft rasch unter Dunkelfärbung. Verhalten bei der Oxydation mit Permanganat: P., *J. pr.* [2] **48**, 574. — $C_{11}H_{12}N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther), Tafeln (aus Alkohol). F: 165°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{11}H_{12}N_2 + HBr$. Nadeln (aus Alkohol + Äther), Tafeln (aus Alkohol). F: 168°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{11}H_{12}N_2 + HI$. Würfel. F: 199°. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $2C_{11}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystallkörner (aus Wasser). F: 191—192°. Fast unlöslich in heißem Alkohol, sehr schwer löslich in siedendem Wasser. — Pikrat $C_{11}H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 172—173°. — Saures Oxalat $C_{11}H_{12}N_2 + C_2H_2O_4$. Prismen (aus Alkohol + Äther), Nadeln (aus Wasser). F: 172°. Leicht löslich in heißem Wasser, schwerer in Alkohol.

3-Phenyl-3.4-dihydro-chinazolin, Orexin $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_4\langle{}^{CH_2 \cdot N \cdot C_6H_5}_{N = CH}$. *B.* Bei der Reduktion von N-[2-Nitro-benzyl]-formanilid mit Zinkstaub und Essigsäure oder mit

Zinn oder Zink in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (Paal, Busch, *B.* **22**, 2686; P., D.R.P. 51712; *Frdl.* **2**, 125). Beim Erhitzen von [2-Nitro-benzyl]-anilin mit Ammoniumsulfid in Alkohol auf dem Wasserbad und Kochen des Reaktionsprodukts mit Ameisensäure (D: 1,22)(P., D.R.P. 52647; *Frdl.* **2**, 126). Aus o-Amino-benzylalkohol durch Einw. von Formanilid (bezw. Ameisensäure + Anilin) in Gegenwart von $KHSO_4$ bei ca. 130° (Kalle & Co., D.R.P. 113163; *C.* **1900 II**, 615; *Frdl.* **6**, 1219). Neben 3-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin (S. 105) beim Behandeln von 3-Phenyl-chinazolon-(4) (Syst. No. 3568) mit Zinn und Salzsäure (Kulisch, *C.* **1899 I**, 847). — Tafeln (aus Äther + Ligroin). F: 95° (P., B., *B.* **22**, 2688), 94—96° (Ku.). Ist nicht unzersetzt destillierbar (P., B.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, schwerer in Ligroin, fast unlöslich in Wasser (P., B.). Leicht löslich in Mineralsäuren, fast unlöslich in Alkalien (P., B.). — Zerfällt bei der Zinkstaub-Destillation in Anilin und Benzonitril (P., B.). Liefert beim Kochen mit Kaliumpermanganat-Lösung 3-Phenyl-chinazolon-(4) (P., B.). Wird von Natrium und Alkohol zu 3-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin (S. 105) reduziert (P., B., *B.* **22**, 2693). Beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol auf 100° erhält man das Jodmethylat (s. u.), dessen Perjodid und Prismen vom Schmelzpunkt 180° (P., B., *B.* **22**, 2689). Beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Pyridin entsteht 3-Phenyl-1-benzoyl-2-benzoyloxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin (Syst. No. 3508) (Heller, *B.* **37**, 3119; Kalle & Co., D.R.P. 164426; *C.* **1905 II**, 1399; *Frdl.* **8**, 1239). — Beschleunigt die Magenverdauung und findet in Form des Tannats medizinische Verwendung als appetitanregendes Mittel (Penzoldt, *J. pr.* [2] **48**, 540 Anm. 3; vgl. S. Fränkel, Die Arzneimittel-Synthese, 6. Aufl. [Berlin 1927], S. 772, 773). — Salze: Paal, Busch, *B.* **22**, 2687. — $C_{14}H_{12}N_2 + HCl$. Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 80°, wasserfrei bei 221°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $2C_{14}H_{12}N_2 + H_2SO_4$. Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 79° (Wasser-Abgabe bei 70°), wasserfrei bei 140° bis 143°. — $C_{14}H_{12}N_2 + HCl + SnCl_2$. Nadeln oder Blättchen. F: 130—134°. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, leichter in wäßrig-alkoholischer Salzsäure. Wird bei längerem Belichten rot. — $2C_{14}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 208°.

3-Phenyl-3.4-dihydro-chinazolin-hydroxymethylat $C_{15}H_{16}ON_2 = C_8H_7N_2(C_6H_5)(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid und das Perjodid erhält man neben einer bei 180° schmelzenden Verbindung beim Erhitzen von 3-Phenyl-3.4-dihydro-chinazolin mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (Paal, Busch, *B.* **22**, 2689). — Jodid $C_{15}H_{15}N_2\cdot I$. Nadeln. F: 170°. — Perjodid $C_{15}H_{15}N_2\cdot I + I$. Goldglänzende Blättchen. F: 157°. Wird durch Alkalien entfärbt.

3-[4-Chlor-phenyl]-3.4-dihydro-chinazolin $C_{14}H_{11}N_2Cl = C_6H_4\langle{CH_2\cdot N\cdot C_6H_4Cl \atop N{=}CH}\rangle$. *B.* Bei der Reduktion von N-[2-Nitro-benzyl]-N-formyl-4-chlor-anilin mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (Paal, *J. pr.* [2] **48**, 544). — Nadeln oder Blätter (aus Alkohol). F: 143°. Destilliert in kleinen Mengen fast unzersetzt. Leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform, Eisessig, Benzol und Schwefelkohlenstoff, löslich in Äther, sehr schwer löslich in Ligroin. Löslich in Mineralsäuren. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 3-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin. — $C_{14}H_{11}N_2Cl + HCl$. Nadeln. F: 240° (Zers.). Löslich in heißem Alkohol. Schwer löslich in Salzsäure. Wird durch Wasser zerlegt. — $C_{14}H_{11}N_2Cl + H_2SO_4$. Nadeln. F: 185°. Löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig. Wird durch Wasser zum Teil zerlegt. — $C_{14}H_{11}N_2Cl + HNO_3$. Gelbliche Nadeln. F: 156°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Wird durch Wasser zum Teil zerlegt. — $C_{14}H_{11}N_2Cl + HCl + ZnCl_2$. Nadeln. F: 89°. Löslich in Eisessig, Chloroform und salzsäurehaltigem Alkohol. — $C_{14}H_{11}N_2Cl + HCl + SnCl_2$. Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 189°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in verd. Salzsäure. — $2C_{14}H_{11}N_2Cl + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. F: 317°. Schwer löslich in salzsäurehaltigem Alkohol. Wird durch Wasser zerlegt. — Pikrat $C_{14}H_{11}N_2Cl + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 192°. Schwer löslich in Eisessig, sonst unlöslich. — Saures Oxalat $C_{14}H_{11}N_2Cl + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Wasser). F: 168°.

3-[4-Brom-phenyl]-3.4-dihydro-chinazolin $C_{14}H_{11}N_2Br = C_6H_4\langle{CH_2\cdot N\cdot C_6H_4Br \atop N{=}CH}\rangle$. *B.* Bei der Reduktion von N-[2-Nitro-benzyl]-N-formyl-4-brom-anilin mit Zinn und Salzsäure oder besser mit Zinkstaub in Essigsäure (Paal, *J. pr.* [2] **48**, 551). — Nadeln oder Blätter (aus Alkohol). F: 142°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Ligroin. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 3-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin (S. 105). — $C_{14}H_{11}N_2Br + HCl$. Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). F: 268° (Zers.). Unbeständig. Wird durch Wasser und Alkohol zerlegt. — $C_{14}H_{11}N_2Br + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 200° (Zers.). — $2C_{14}H_{11}N_2Br + 2HCl + PtCl_4$. Farbloser Niederschlag. Unlöslich in Alkohol und Eisessig. Unlöslich in Salzsäure. Schmilzt bei hoher Temperatur unter Zersetzung. — Pikrat $C_{14}H_{11}N_2Br + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 202°. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Saures Oxalat $C_{14}H_{11}N_2Br + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Wasser). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

3-o-Tolyl-3.4-dihydro-chinazolin $C_{15}H_{14}N_2 = C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CH_3}_{N=\!=CH}$. *B.* Bei der Reduktion von N-[2-Nitro-benzyl]-[form-o-toluidid] mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (PAAL, BUSCH, *B.* **22**, 2701). — Öl. Nicht unzersetzt destillierbar. — $2C_{15}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 210°.

3-p-Tolyl-3.4-dihydro-chinazolin $C_{15}H_{14}N_2 = C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CH_3}_{N=\!=CH}$. *B.* Bei der Reduktion von N-[2-Nitro-benzyl]-[form-p-toluidid] mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (PAAL, BUSCH, *B.* **22**, 2695; P., D.R.P. 51712; *Frdl.* **2**, 126). — Blätter (aus Äther). F: 120°. Destilliert unter teilweiser Zersetzung (P., B.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwerer in Ligroin. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 3-p-Tolyl-chinazolon-(4) und geringe Mengen 3-[4-Carboxy-phenyl]-chinazolon-(4). Wird durch Natrium und Alkohol zu 3-p-Tolyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin reduziert. Beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° erhält man das Jodmethylat und eine bei 150° schmelzende Verbindung (grüne Nadeln). — $C_{15}H_{14}N_2 + HCl$. Nadeln mit $2H_2O$. Schmilzt wasserhaltig bei 85°, wasserfrei bei 251°. — $C_{15}H_{14}N_2 + HCl + SnCl_2$. Nadeln. F: 165°. Löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in Wasser. — $2C_{15}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 216°.

3-p-Tolyl-3.4-dihydro-chinazolin-hydroxymethylat $C_{16}H_{18}ON_2 = C_8H_7N_2(C_6H_4\cdot CH_3)(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{16}H_{17}N_2\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 3-p-Tolyl-3.4-dihydro-chinazolin mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100°, neben einer bei 150° schmelzenden Verbindung (Perjodid?) (PAAL, BUSCH, *B.* **22**, 2697). Nadeln oder Schuppen. F: 186°.

3-[2-Methoxy-phenyl]-3.4-dihydro-chinazolin $C_{15}H_{14}ON_2 = C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3}_{N=\!=CH}$. *B.* Bei der Reduktion von N-[2-Nitro-benzyl]-[form-o-anisidid] (Bd. XIII, S. 370) mit Zinkstaub und Essigsäure oder wäßrig-alkoholischer Salzsäure in der Wärme oder mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (PAAL, *J. pr.* [2] **54**, 280). Bei Einw. von konz. Ameisensäure auf [2-Amino-benzyl]-o-anisidin (P.). Aus N-[2-Amino-benzyl]-[form-o-anisidid] (Bd. XIII, S. 382) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren oder mit Ameisensäure (P.). — Öl. Ist nicht unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. Löslich in Mineralsäuren. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 3-[2-Methoxy-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin. — $C_{15}H_{14}ON_2 + HCl$. Blätter (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 128°. — $C_{15}H_{14}ON_2 + HCl + SnCl_2$. Tafeln. F: 140°. Leicht löslich in heißem Wasser. Leicht löslich in wäßrig-alkoholischer Salzsäure. — Pikrat $C_{15}H_{14}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 197°.

3-[4-Oxy-phenyl]-3.4-dihydro-chinazolin $C_{14}H_{12}ON_2 = C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot N\cdot C_6H_4\cdot OH}_{N=\!=CH}$. *B.* Beim Erhitzen von 3-[4-Methoxy-phenyl]-3.4-dihydro-chinazolin mit rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 130° (PAAL, *J. pr.* [2] **54**, 287). — Prismen (aus Alkohol). F: 235°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalien und verd. Mineralsäuren.

3-[4-Methoxy-phenyl]-3.4-dihydro-chinazolin $C_{15}H_{14}ON_2 = C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3}_{N=\!=CH}$. *B.* Bei der Reduktion von N-[2-Nitro-benzyl]-[form-p-anisidid] (Bd. XIII, S. 460) mit Zinkstaub und Salzsäure oder Essigsäure (PAAL, *J. pr.* [2] **54**, 285). — Tafeln (aus Äther). F: 115°. Leicht löslich in Alkohol, Essigester und Benzol. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 3-[4-Methoxy-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin. Liefert beim Erhitzen mit konz. Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 130° 3-[4-Oxy-phenyl]-3.4-dihydro-chinazolin (s. o.) und bromhaltige farblose Blätter vom Schmelzpunkt 105°. — $C_{15}H_{14}ON_2 + HCl$. Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 237°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. Die wäßr. Lösung schmeckt brennend und bitter. — $C_{15}H_{14}ON_2 + HCl + ZnCl_2$. Tafeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol in der Wärme. — $2C_{15}H_{14}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Schwer löslich in Wasser. Wird beim Kochen mit Wasser zersetzt. — Pikrat $C_{15}H_{14}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 181°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in heißem Eisessig.

3-[4-Äthoxy-phenyl]-3.4-dihydro-chinazolin $C_{16}H_{16}ON_2 = C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot N\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5}_{N=\!=CH}$. *B.* Beim Erwärmen von N-[2-Nitro-benzyl]-[form-p-phenetidid] (Bd. XIII, S. 460) mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (PAAL, *J. pr.* [2] **48**,

557; D.R.P. 51712; *Frdl.* **2**, 126). — Tafeln oder Blätter (aus Äther oder Benzol + Ligroin). F: 109°. Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig, Essigester und Schwefelkohlenstoff, löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser und Ligroin. — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 3-[4-Äthoxy-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin. — $C_{16}H_{16}ON_2$ + HCl. Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol + Äther). F: 207°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol. — $C_{16}H_{16}ON_2 + HCl + AuCl_3$. Orangefarbene Blätter (aus Wasser oder Alkohol). F: 179°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. — $C_{16}H_{16}ON_2 + HCl + SnCl_2$. Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 132°. Schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol und Essigester. — $2C_{16}H_{16}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Flitter (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 206°. — Pikrat $C_{16}H_{16}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 194°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, leichter in Eisessig. — Saures Oxalat $C_{16}H_{16}ON_2 + C_2H_2O_4$. Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei ca. 100°, wasserfrei bei 162°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in heißem Wasser.

3-[4-Oxy-3-carboxy-phenyl]-3.4-dihydro-chinazolin $C_{15}H_{12}O_3N_2$ = $C_6H_4\langle{}^{CH_2 \cdot N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H}_{N = CH}$. *B.* Man kondensiert 5-Amino-salicylsäure mit o-Nitrobenzylchlorid, kocht das Reaktionsprodukt mit Ameisensäure und reduziert die entstandene Formylverbindung mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (KALLE & Co., D.R.P. 112631; *C.* **1900** II, 463; *Frdl.* **6**, 1220). — Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen. Die Salze werden durch Wasser zerlegt.

3-[2-Amino-phenyl]-3.4-dihydro-chinazolin $C_{14}H_{13}N_3$ = $C_6H_4\langle{}^{CH_2 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2}_{N = CH}$. *B.* Beim Behandeln von N-[2-Nitro-benzyl]-N-formyl-o-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 20) mit Zinkstaub oder Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (PAAL, *J. pr.* [2] **54**, 270). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 165°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Ligroin. Leicht löslich in Säuren. Stark basisch. — Pikrat $C_{14}H_{13}N_3 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 184°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig. — Oxalat $C_{14}H_{13}N_3 + C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

3-[3-Amino-phenyl]-3.4-dihydro-chinazolin $C_{14}H_{13}N_3$ = $C_6H_4\langle{}^{CH_2 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2}_{N = CH}$. *B.* Bei der Reduktion von N-[2-Nitro-benzyl]-N-formyl-3-nitro-anilin (Bd. XII, S. 1080) mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (PAAL, *J. pr.* [2] **48**, 563). — Nadeln (aus verd. Alkohol); Blätter (aus Wasser oder Benzol + Ligroin). F: 147°. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in verd. Mineralsäuren. — Zersetzt sich an der Luft und in wäßr. Lösung. Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 3-[3-Amino-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin. — $C_{14}H_{13}N_3 + 2HCl$. Nadeln. F: 230—232°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol. Wird an der Luft allmählich rot. Krystallisiert aus Wasser mit ca. $0,5H_2O$. — $C_{14}H_{13}N_3 + 2HCl + 2SnCl_2$. Schwach gelbliche Nadeln. F: 264°. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol in der Kälte. Löslich in heißem salzsäurehaltigem Alkohol. — $C_{14}H_{13}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). Zersetzt sich bei 240°. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_{14}H_{13}N_3 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 189°. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in heißem Eisessig. — Oxalat $C_{14}H_{13}N_3 + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 157—159°. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

3-[3-Benzamino-phenyl]-3.4-dihydro-chinazolin $C_{21}H_{17}ON_3$ = $C_6H_4\langle{}^{CH_2 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5}_{N = CH}$. *B.* Beim Erwärmen der vorangehenden Verbindung mit Benzoylchlorid (PAAL, *J. pr.* [2] **48**, 566). — Krystallpulver. F: 82°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther, Benzol und Ligroin.

3-[3-Methylamino-phenyl]-3.4-dihydro-chinazolin-hydroxymethylat $C_{16}H_{19}ON_3$ = $C_8H_7N_2(C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3)(CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Hydrojodid des Jodids entsteht beim Erhitzen von 3-[3-Amino-phenyl]-3.4-dihydro-chinazolin mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (PAAL, *J. pr.* [2] **48**, 566). — Jodid $C_{16}H_{18}N_3 \cdot I$. Prismen (aus Wasser). F: 185°. Löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_{16}H_{18}N_3 \cdot I + HI$. Krystalle (aus Wasser). F: 153°. Leicht löslich in Wasser, löslich in Methanol und Alkohol, unlöslich in Äther.

3-[4-Amino-phenyl]-3.4-dihydro-chinazolin $C_{14}H_{13}N_3 = C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot N\cdot C_6H_4\cdot NH_2}_{N{=\!=}CH}$.
B. Bei der Reduktion von N-[2-Nitro-benzyl]-N-formyl-4-nitro-anilin (Bd. XII, S. 1080) mit Zinn und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (PAAL, *J. pr.* [2] **54**, 273). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 175°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer in Essigester und Benzol, sehr schwer in Wasser und Ligroin. Leicht löslich in verd. Mineralsäuren. — Die Lösungen werden am Licht allmählich rot. Bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol erhält man 3-[4-Amino-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin. — $C_{14}H_{13}N_3 + 2HCl$. Nadeln mit $2H_2O$ (aus verd. Salzsäure). Das wasserfreie Salz zersetzt sich zwischen 230° und 250°. Schwer löslich in Alkohol. Wird besonders in Lösung an der Luft rot. — $C_{14}H_{13}N_3 + 2HBr$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich oberhalb 260°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — $C_{14}H_{13}N_3 + 2HCl + 2SnCl_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol), Blätter (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei 242°. Löslich in Wasser. — $C_{14}H_{13}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 220°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. Löslich in alkoh. Salzsäure. — Pikrat $C_{14}H_{13}N_3 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 199°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Oxalat $C_{14}H_{13}N_3 + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Alkohol). F: 237°. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Eisessig.

3.3'-[Diphenylen-(4.4')]-bis-[3.4-dihydro-chinazolin] $C_{28}H_{22}N_4 = C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot N\cdot C_6H_4\cdot C_6H_4\cdot N\cdot CH_2}_{N{=\!=}CH \qquad\qquad HC{=\!=}N}\rangle C_6H_4$. *B.* Bei der Reduktion von N.N'-Bis-[2-nitro-benzyl]-N.N'-diformyl-benzidin (Bd. XIII, S. 227) mit Zinkstaub und Eisessig unterhalb 20° (FRANCIS, *B.* **29**, 1452). — Gelbliche Tafeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 300°. Löslich in Eisessig, unlöslich in den meisten anderen Lösungsmitteln. — $C_{28}H_{22}N_4 + 2HCl$. Tafeln (aus Wasser). Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in konz. Salzsäure. — $C_{28}H_{22}N_4 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Sehr schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol.

3-[4-Nitro-phenyl]-6-nitro-3.4-dihydro-chinazolin $C_{14}H_{10}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. MAFFEI, *G.* **58** [1928], 266. — *B.* Beim Kochen von 3-[4-Nitro-phenyl]-6-nitro-2-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin (Syst. No. 3508) mit Eisessig (J. MEYER, STILLICH, *B.* **35**, 744). — Goldgelbe Tafeln (aus Aceton). F: 243—246° (Zers.) (MEY., ST.).

[Formel: $O_2N\cdot C_6H_3\langle{}^{CH_2-N\cdot C_6H_4\cdot NO_2}_{N{=\!=}CH}$]

4. ***3-Methyl-indazol*** $C_8H_8N_2 = C_6H_4\langle{}^{C(CH_3)}_{NH}\rangle N$ bezw. $C_6H_4\langle\!\!\langle{}^{C(CH_3)}_{N}\rangle NH$. *B.* Aus dem Natriumsalz der 3-Methyl-indazol-sulfonsäure-(2) beim Kochen mit Salzsäure (E. FISCHER, TAFEL, *A.* **227**, 317). Beim Erhitzen von Indazyl-(3)-essigsäure auf den Schmelzpunkt (F., T., *A.* **227**, 327). — Farblose Nadeln (aus Wasser). F: 113° (F., T.). Kp_{736}: 280—281° (korr.) (F., T.). Sublimierbar (F., T.). Ist mit Wasserdampf leicht flüchtig (F., T.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwerer in kaltem Wasser (F., T.). Fast unlöslich in konz. Alkalien (F., T.). — Verändert sich nicht an der Luft und am Licht (AUWERS, v. MEYENBURG, *B.* **24**, 2380). Gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure 1(oder 2)-Nitroso-3-methyl-indazol (S. 142) (F., T.). Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° 2.3-Dimethyl-indazol (F., T.). Beim Erwärmen mit Acetanhydrid entsteht 1-Acetyl-3-methyl-indazol (S. 142) (Au., v. M., *B.* **24**, 2379; vgl. v. Au., *B.* **58** [1925], 2083). — $C_8H_8N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 177° (F., T.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol (F., T.).

1.3-Dimethyl-indazol $C_9H_{10}N_2 = C_6H_4\langle{}^{C(CH_3)}_{N(CH_3)}\rangle N$. *B.* Durch Erhitzen von 2-Amino-acetophenon mit Methyljodid auf 100°, Einw. von Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure auf das Reaktionsprodukt und Reduktion der entstandenen Nitrosoverbindung mit Zinkstaub und Essigsäure (E. FISCHER, TAFEL, *A.* **227**, 336). — Blätter. F: 36,5°. Sehr leicht flüchtig mit Wasserdampf; der Dampf reizt zum Niesen. Die Salze werden durch Wasser teilweise zersetzt. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Wasser. — Sulfat. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Wasser. — Pikrat. Gelbe Tafeln (aus Alkohol).

2.3-Dimethyl-indazol $C_9H_{10}N_2 = C_6H_4\langle\!\!\langle{}^{C(CH_3)}_{N}\rangle N\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Methyl-indazol mit Methyljodid auf 100° (E. FISCHER, TAFEL, *A.* **227**, 322). — Blättchen. F: 79—80°. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und

heißem Wasser. — Sulfat. Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol. — Chloroplatinat. Gelbliche Nadeln (aus verd. Salzsäure). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in heißem Alkohol.

1-Äthyl-3-methyl-indazol $C_{10}H_{12}N_2 = C_6H_4<^{C(CH_3)}_{N(C_2H_5)}>N$. *B.* Beim Behandeln von 2-Äthylamino-acetophenon mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure und Reduzieren der entstandenen Nitrosoverbindung mit Zinkstaub und Essigsäure (E. FISCHER, TAFEL, *A.* **227**, 334). Beim Erhitzen von [1-Äthyl-indazyl-(3)]-essigsäure auf 180—190°, zum Schluß auf 230° (F., KUZEL, *A.* **221**, 289). — Blätter. F: 29,5° (F., T.). Kp_{741}: 234—235° (F., K.). Ist mit Wasserdampf leicht flüchtig; der Dampf riecht stechend (F., K.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (F., K.). Die wäßr. Lösung schmeckt beißend (F., K.). Gibt mit konz. Säuren leicht lösliche Salze, die durch Wasser zerlegt werden (F., K.). — Ist beständig gegen Zink oder Zinn und Salzsäure sowie gegen salpetrige Säure und gegen Acetanhydrid (F., K.). Gibt beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° 1-Äthyl-2.3-dimethyl-indazoliumjodid (s. u.) (F., K.). — $C_{10}H_{12}N_2 + H_2SO_4$. Nadeln. Schmeckt beißend. Sehr leicht löslich in Wasser. — $2C_{10}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Prismen (aus verd. Salzsäure). Schwer löslich in Wasser.

2-Äthyl-3-methyl-indazol $C_{10}H_{12}N_2 = C_6H_4<^{C(CH_3)}_{N}>N \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Methyl-indazol mit Äthyljodid im Rohr auf 100° (E. FISCHER, TAFEL, *A.* **227**, 321). — Bräunliches Öl. Leicht flüchtig mit Wasserdampf. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, mit Alkohol und Äther mischbar. — $C_{10}H_{12}N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

1-Äthyl-2.3-dimethyl-indazoliumhydroxyd $C_{11}H_{16}ON_2 = C_6H_4<^{C(CH_3)}_{N(C_2H_5)}>N(CH_3) \cdot OH$ bezw. $C_6H_4<^{C(CH_3)}_{N(C_2H_5)(OH)}>N \cdot CH_3$. — Jodid $C_{11}H_{15}N_2 \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Äthyl-3-methyl-indazol mit Methyljodid im Rohr auf 100° (E. FISCHER, KUZEL, *A.* **221**, 292). Nadeln (aus Alkohol). F: 192° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser. Wird durch Alkalien nicht zersetzt.

1-Acetyl-3-methyl-indazol $C_{10}H_{10}ON_2 = C_6H_4<^{C(CH_3)}_{N(CO \cdot CH_3)}>N$. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, *B.* **58** [1925], 2083. — *B.* Beim Erwärmen von 3-Methyl-indazol mit Acetanhydrid (AUWERS, v. MEYENBURG, *B.* **24**, 2379). — Nadeln oder Blätter (aus verd. Alkohol). F: 72° (AU., v. M.). Riecht süßlich (AU., v. M.). Leicht löslich in heißem Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln (AU., v. M.). — Liefert beim Erwärmen mit verd. Natronlauge 3-Methyl-indazol zurück (AU., v. M.).

Eine früher von AU., v. M. als 1-Acetyl-3-methyl-indazol beschriebene Verbindung wird jetzt als 3.7-Dimethyl-4.5-benzo-[hept-1.2.6-oxdiazin] $C_6H_4<^{C(CH_3):N}_{N:C(CH_3)}>O$ (Syst. No. 4492) formuliert (vgl. Bd. XIV, S. 42 Anm. 1).

3-Methyl-indazol-sulfonsäure-(2) $C_8H_8O_3N_2S = C_6H_4<^{C(CH_3)}_{N}>N \cdot SO_3H$. *B.* Aus 2-Amino-acetophenon bei aufeinanderfolgender Behandlung mit Natriumnitrit + Salzsäure und mit Natriumsulfit (E. FISCHER, TAFEL, *A.* **227**, 305, 316). — $NaC_8H_7O_3N_2S$. Blättchen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in heißem Wasser. Gibt beim Erwärmen mit Salzsäure 3-Methyl-indazol.

1(oder 2)-Nitroso-3-methyl-indazol $C_8H_7ON_3 = C_6H_4<^{C(CH_3)}_{N(NO)}>N$ oder $C_6H_4<^{C(CH_3)}_{N}>N \cdot NO$. *B.* Beim Behandeln von 3-Methyl-indazol mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure (E. FISCHER, TAFEL, *A.* **227**, 320). — Gelbe Nädelchen (aus Ligroin). F: 60,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig, leicht in warmem Ligroin. Löst sich in heißem Wasser und in verd. Alkohol unter teilweiser Rückbildung von 3-Methyl-indazol. — Liefert bei Einw. von Zinkstaub und Essigsäure 3-Methyl-indazol.

5. ***4-Methyl-indazol*** $C_8H_8N_2$, Formel I bezw. II.

5-Nitro-4-methyl-indazol $C_8H_7O_2N_3$, Formel III bezw. IV. *B.* Beim Diazotieren von 6-Nitro-3-amino-o-xylol in Eisessig mit Natriumnitrit-Lösung und Aufbewahren der

I. CH_3 — CH, N, NH II. CH_3 — CH, N, NH III. $O_2N \cdot$ CH_3 — CH, N, NH IV. $O_2N \cdot$ CH_3 — CH, N, NH

Diazo-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (NOELTING, *B.* **37**, 2586). — Gelbliche Nadeln. F: 259°. Ziemlich schwer löslich in Eisessig.

6-Nitro-4-methyl-indazol $C_8H_7O_2N_3$, Formel I bezw. II. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung aus 5-Nitro-3-amino-o-xylol (NOELTING, *B.* 37, 2586). — Gelbliche Nadeln. F: 177—178°.

I. $O_2N\cdot C_6H_2(CH_3)<\overset{CH}{\underset{NH}{}}>N$ II. $O_2N\cdot C_6H_2(CH_3)<\overset{CH}{\underset{N}{}}>NH$ III. $O_2N\cdot C_6H_2(CH_3)<\overset{CH}{\underset{NH}{}}>N$ IV. $O_2N\cdot C_6H_2(CH_3)<\overset{CH}{\underset{N}{}}>NH$

7-Nitro-4-methyl-indazol $C_8H_7O_2N_3$, Formel III bezw. IV. *B.* Beim Verkochen von diazotiertem 4-Nitro-3-amino-o-xylol in mineralsaurer Lösung (NOELTING, *B.* 37, 2586). — Goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 180—181°.

6. ***5-Methyl-indazol*** $C_8H_8N_2$, Formel V bezw. VI. *B.* In sehr geringer Menge bei Einw. von kalter Natronlauge auf diazotiertes asymm.-m-Xylidin (BAMBERGER, *A.* 305, 363). Beim Behandeln von Acet-asymm.-m-xylidid mit salpetriger Säure in Eisessig und Kochen des entstandenen Nitrosamins mit Benzol (JACOBSON, HUBER, *B.* 41, 667). Beim Erhitzen von 5-Methyl-indazol-carbonsäure-(3) (SCHAD, *B.* 26, 219). Man diazotiert 7-Amino-5-methyl-indazol in starker Schwefelsäure und kocht die Reaktions-Lösung mit Alkohol (GABRIEL, STELZNER, *B.* 29, 308). — Nadeln (aus Wasser oder durch Sublimation). F: 114—115° (B.), 115° (SCH.), 116—117° (G., ST.; J., H.). Kp_{747}: 293—294° (korr.) (G., ST.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Amylalkohol und Essigester, schwer in Ligroin (G., ST.). Löslich in Säuren und in warmer Kalilauge (G., ST.). — Pikrat $C_8H_8N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 159—160° (G., ST.). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol.

V. $CH_3\cdot C_6H_3<\overset{CH}{\underset{NH}{}}>N$ VI. $CH_3\cdot C_6H_3<\overset{CH}{\underset{N}{}}>NH$

1(oder 2)-Nitroso-5-methyl-indazol $C_8H_7ON_3 = CH_3\cdot C_6H_3<\overset{CH}{\underset{N(NO)}{}}>N$ oder $CH_3\cdot C_6H_3<\overset{CH}{\underset{N}{}}>N\cdot NO$. *B.* Beim Behandeln von 5-Methyl-indazol mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure (GABRIEL, STELZNER, *B.* 29, 309). — Citronengelbe Nädelchen (aus Ligroin). F: 61°. — Liefert beim Behandeln mit verd. Schwefelsäure 5-Methyl-indazol zurück.

4-Nitro-5-methyl-indazol $C_8H_7O_2N_3$, Formel VII bezw. VIII. *B.* Bei der Zersetzung von diazotiertem 2-Nitro-4-amino-m-xylol in siedendem Eisessig (NOELTING, *B.* 37, 2590). — F: 198—199°. In Alkalien mit gelbroter Farbe löslich.

VII. $CH_3\cdot(O_2N)C_6H_2<\overset{CH}{\underset{NH}{}}>N$ VIII. $CH_3\cdot(O_2N)C_6H_2<\overset{CH}{\underset{N}{}}>NH$ IX. $CH_3\cdot(O_2N)C_6H_2<\overset{CH}{\underset{NH}{}}>N$ X. $CH_3\cdot(O_2N)C_6H_2<\overset{CH}{\underset{N}{}}>NH$

6-Nitro-5-methyl-indazol $C_8H_7O_2N_3$, Formel IX bezw. X. *B.* Man diazotiert 6-Nitro-4-amino-m-xylol in Eisessig mit Natriumnitrit-Lösung und läßt die Diazo-Lösung in siedenden Eisessig tropfen (NOELTING, *B.* 37, 2588). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 173—174°. Sehr leicht löslich in Aceton und Eisessig, leicht in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Ligroin.

1(oder 2)-Acetyl-6-nitro-5-methyl-indazol $C_{10}H_9O_3N_3 = (CH_3)(O_2N)C_6H_2<\overset{CH}{\underset{N(CO\cdot CH_3)}{}}>N$ oder $(CH_3)(O_2N)C_6H_2<\overset{CH}{\underset{N}{}}>N\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 6-Nitro-5-methyl-indazol mit Acetanhydrid in der Kälte (NOELTING, *B.* 37, 2589). — Nadeln. F: 182—183°.

7-Nitro-5-methyl-indazol $C_8H_7O_2N_3$, Formel XI bezw. XII. *B.* Aus 5-Nitro-4-amino-m-xylol beim Diazotieren und Verkochen in verd. Schwefelsäure (GABRIEL, STELZNER, *B.* 29, 305) oder besser in Eisessig (NOELTING, *B.* 37, 2588). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 192,5° (G., ST.). — Liefert bei der Reduktion mit alkoh. Ammoniumsulfid-Lösung 7-Amino-5-methyl-indazol, bei der Reduktion mit Zinn und rauchender Salzsäure 4-Chlor-7-amino-5-methyl-indazol (G., ST.).

XI. $CH_3\cdot(O_2N)C_6H_2<\overset{CH}{\underset{NH}{}}>N$ XII. $CH_3\cdot(O_2N)C_6H_2<\overset{CH}{\underset{N}{}}>NH$ XIII. $CH_3\cdot(O_2N)_2C_6H<\overset{CH}{\underset{NH}{}}>N$ XIV. $CH_3\cdot(O_2N)_2C_6H<\overset{CH}{\underset{N}{}}>NH$

4.6-Dinitro-5-methyl-indazol $C_8H_6O_4N_4$, Formel XIII bezw. XIV. *B.* Beim Kochen von diazotiertem 2.6-Dinitro-4-amino-m-xylol in verd. Schwefelsäure (NOELTING, *B.* 37, 2591). — Nadeln (aus Methanol). F: 190—191°. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln außer Ligroin.

7. ***6-Methyl-indazol*** $C_8H_8N_2$, Formel I bezw. II.

4-Nitro-6-methyl-indazol $C_8H_7O_2N_3$, Formel III bezw. IV. *B.* Beim Diazotieren von 6-Nitro-2-amino-p-xylol in Eisessig mit Natriumnitrit-Lösung und Aufbewahren der Diazo-Lösung in der Kälte (NOELTING, *B.* **37**, 2592). — Nadeln. F: 206—207°.

I. II. III. IV.

5-Nitro-6-methyl-indazol $C_8H_7O_2N_3$, Formel V bezw. VI. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung aus 5-Nitro-2-amino-p-xylol (NOELTING, *B.* **37**, 2593). — F: 231—232°.

V. VI.

1 (oder 2) - Acetyl - 5 - nitro - 6 - methyl - indazol $C_{10}H_9O_3N_3$ = $(CH_3)(O_2N)C_6H_2<\!\!\begin{smallmatrix}CH\\N(CO\cdot CH_3)\end{smallmatrix}\!\!>N$ oder $(CH_3)(O_2N)C_6H_2<\!\!\begin{smallmatrix}CH\\N\end{smallmatrix}\!\!>N\cdot CO\cdot CH_3$. Nadeln. F: 203° bis 204° (NOELTING, *B.* **37**, 2593). Leicht verseifbar.

7-Nitro-6-methyl-indazol $C_8H_7O_2N_3$, Formel VII bezw. VIII. *B.* Aus 3-Nitro-2-amino-p-xylol beim Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und nachfolgenden Erwärmen oder beim Diazotieren in Eisessig und Aufbewahren der Diazo-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (NOELTING, *B.* **37**, 2591). — Gelbliche Nadeln oder Blättchen (aus Wasser, Alkohol oder Benzol), Prismen (aus Methanol). F: 162°. Sublimierbar. Ist mit Wasserdampf ziemlich leicht flüchtig. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 7-Amino-6-methyl-indazol.

VII. VIII. IX. X.

5.7-Dinitro-6-methyl-indazol $C_8H_6O_4N_4$, Formel IX bezw. X. *B.* Man diazotiert 3.5-Dinitro-2-amino-p-xylol mit Nitrosylschwefelsäure und zersetzt das entstandene Diazoniumsalz in siedender Schwefelsäure oder in Eisessig (NOELTING, *B.* **37**, 2594). Aus 3.5-Dinitro-2-nitramino-p-xylol (Bd. XVI, S. 675) durch Erhitzen mit 35%iger Salpetersäure oder durch Behandeln mit Natriumnitrit und Säure und Kochen der Lösung des entstandenen 3.5-Dinitro-p-xylol-diazoniumsalzes-(2) (ZINCKE, *A.* **339**, 209). — Nadeln (aus Eisessig). F: 228° (Z.), 229° (N.). Sublimiert teilweise unzersetzt (Z.). Fast unlöslich in Wasser und Äther, sehr schwer in Chloroform, Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff, leichter in heißem Alkohol und Eisessig (Z.). — Liefert eine bei 185° schmelzende Acetylverbindung (Z.). — Natriumsalz. Rötlichgelbe Nadeln. Wird in wäßr. Lösung durch Kohlendioxyd zerlegt (Z.). — Silbersalz. Hellgelbes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser (Z.).

8. ***7-Methyl-indazol*** $C_8H_8N_2$, Formel XI bezw. XII. *B.* Beim Kochen von N-Nitroso-[acet-vic.-m-xylidid] (Bd. XII, S. 1110) mit Benzol (JACOBSON, HUBER, *B.* **41**, 666). — Nach Jodoform riechende Krystalle (aus Benzol + Petroläther), Nadeln (aus Wasser). F: 138°. Ist leicht sublimierbar und mit Wasserdampf flüchtig. — Gibt mit Natriumnitrit und Salzsäure eine gelbe, krystallisierte Nitrosoverbindung.

XI. XII.

4-Nitro-7-methyl-indazol $C_8H_7O_2N_3$, Formel XIII bezw. XIV und **6-Nitro-7-methyl-indazol** $C_8H_7O_2N_3$, Formel XV bezw. XVI. *B.* Beide Verbindungen entstehen nebeneinander

XIII. XIV. XV. XVI.

beim Diazotieren von 4-Nitro-2-amino-m-xylol in Eisessig und Aufbewahren der Diazo-Lösung bei gewöhnlicher Temperatur; man trennt die Isomeren durch Krystallisation aus Wasser (NOELTING, *B.* **37**, 2587). — Die schwerer lösliche Verbindung schmilzt bei 222,5°, die leichter lösliche unscharf bei 175—176°.

4.6-Dinitro-7-methyl-indazol $C_8H_6O_4N_4$, Formel I bezw. II. *B.* Beim Kochen von diazotiertem 4.6-Dinitro-2-amino-m-xylol in schwefelsaurer Lösung (NOELTING, *B.* 37, 2587). — Blaßgelbe Prismen (aus Benzol). F: 200° (Zers.). Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Aceton und Benzol, fast unlöslich in siedendem Wasser. Löslich in Alkalien mit blutroter Farbe.

I. (Strukturformel: O_2N, O_2N, CH, NH, N, CH_3) II. (Strukturformel: O_2N, O_2N, CH, N, NH, CH_3)

9. ***N.N'-Äthenyl-o-phenylendiamin, 2-Methyl-benzimidazol*** $C_8H_8N_2 = C_6H_4<\substack{N\\NH}>C\cdot CH_3$. *B.* Aus 2-Nitro-acetanilid bei der elektrolytischen Reduktion in stark essigsaurer Lösung (BRAND, STOHR, *B.* 39, 4062) oder beim Erhitzen mit Zinn und Eisessig auf 100° (HÜBNER, *A.* 209, 353). Aus 4-Brom-2-nitro-acetanilid durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Natriumamalgam in wäßrig-alkoh. Lösung (H., *A.* 209, 357). Aus o-Phenylendiamin beim Erwärmen mit Acetaldehyd in verd. Essigsäure (HINSBERG, FUNCKE, *B.* 27, 2189) oder durch Kochen mit Eisessig (LADENBURG, *B.* 8, 677). Aus N.N'-Diacetyl-o-phenylendiamin beim Destillieren (RUPE, PORAI-KOSCHITZ, *C.* 1904 I, 102) oder beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure auf 170° bis 175° (MANUELLI, GALLONI, *G.* 31 I, 22). Aus 2-Methyl-benzimidazol-carbonsäure-(5 bezw. 6) bei der trocknen Destillation in Gegenwart von Natronkalk (BAMBERGER, BERLÉ, *A.* 273, 327). Beim Kochen der wäßr. Lösung des salzsauren Salzes der Verbindung $C_6H_4<\substack{N:C(CH_3)\\N:C(CH_3)}>CH_2$ (S. 193) oder der Verbindung $C_6H_4<\substack{N:C(CH_3)\\N:C(C_6H_5)}>CH_2$ (S. 262) (THIELE, STEIMMIG, *B.* 40, 956). — Krystalle (aus Wasser). F: 175° (unkorr.) (L.; HI., F.). Unzersetzt destillierbar (HÜ.; L.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und siedendem Wasser (HÜ.). — Liefert mit 1 Mol Brom in Eisessig 4(bezw. 7)-Brom-2-methyl-benzimidazol, mit 2 Mol Brom in Eisessig das Hydrobromid des 2.3.4-Tribrom-2-methyl-benzimidazolins (BACZYŃSKI, NIEMENTOWSKI, *C.* 1902 II, 940, 941). Bei der Einw. von 2 Mol Brom in alkal. Lösung erhält man 4.6(bezw. 5.7)-Dibrom-2-methyl-benzimidazol (B., N.). Erschöpfende Bromierung in alkoh. Lösung liefert 4.5.6.7-Tetrabrom-2-methyl-benzimidazol (B., N.). Gibt bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure 5(bezw. 6)-Nitro-2-methyl-benzimidazol (O. FISCHER, HESS, *B.* 36, 3970). — $C_8H_8N_2+HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (HÜBNER, *A.* 209, 353). — $2C_8H_8N_2+H_2SO_4$. Undeutliche Krystalle (HÜ.). — $C_8H_8N_2+H_2SO_4$. Zerfließliche Nadeln (HÜ.). — $C_8H_8N_2+HNO_3$. Nadeln. Mäßig löslich in Wasser (HÜ.). — $2C_8H_8N_2+2HCl+PtCl_4+aq$. Orangefarbene Nadeln (HÜ.).

1.2-Dimethyl-benzimidazol $C_9H_{10}N_2 = C_6H_4<\substack{N\\N(CH_3)}>C\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Methyl-o-phenylendiamin durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (O. FISCHER, *B.* 25, 2838). Aus N.N-Dimethyl-N'-acetyl-o-phenylendiamin durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 160° (PINNOW, *B.* 32, 1669). Aus 2-Methyl-benzimidazol durch Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° (F.). — Nadeln (aus Wasser). F: 112° (F.). Kp: 290° (F.). — $C_9H_{10}N_2+HCl+AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln (F.). — $2C_9H_{10}N_2+2HCl+PtCl_4$. Braune Nadeln (F.).

1.2.3-Trimethyl-benzimidazoliumhydroxyd bezw. **2-Oxy-1.2.3-trimethyl-benzimidazolin** $C_{10}H_{14}ON_2$, Formel III bezw. IV. Die Konstitution der Base entspricht der Formel IV,

III. $C_6H_4<\substack{N(CH_3)(OH)\\N(CH_3)}>C\cdot CH_3$ IV. $C_6H_4<\substack{N(CH_3)\\N(CH_3)}>C(CH_3)\cdot OH$

die der Salze der Formel III. — *B.* Aus N.N'-Dimethyl-o-phenylendiamin und Essigsäureanhydrid (O. FISCHER, *B.* 34, 938). Das Jodid entsteht durch Erhitzen von 1.2-Dimethyl-benzimidazol mit Methyljodid im Rohr auf 100° (O. FISCHER, *B.* 25, 2841); das aus dem Jodid erhaltene Chlorid liefert bei der Einw. von Natriummethylat-Lösung oder Kalilauge die freie Base (PINNOW, SÄMANN, *B.* 32, 2185 Anm., 2191). — Prismen (aus Methanol). F: 164° bis 165° (P., S.). — Das Chlorid liefert bei der Oxydation mit Permanganat N.N'-Dimethyl-N.N'-o-phenylen-harnstoff (P., S.). — Chlorid $C_{10}H_{13}N_2\cdot Cl$. Prismen mit $2H_2O$ (aus Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 241° (P., S.). — Jodid $C_{10}H_{13}N_2\cdot I$. Prismen (aus Alkohol). F: 254° (F., *B.* 25, 2841).

1-Äthyl-2-methyl-benzimidazol $C_{10}H_{12}N_2 = C_6H_4<\substack{N\\N(C_2H_5)}>C\cdot CH_3$.

a) **Präparat von Hinsberg, Funcke.** *B.* Aus o-Phenylendiamin und Acetaldehyd in verd. Essigsäure, neben 2-Methyl-benzimidazol (HINSBERG, FUNCKE, *B.* 27, 2187). Aus N-Äthyl-

o-phenylendiamin beim Erhitzen mit Eisessig im Rohr auf 170° (H., F., *B.* 27, 2188). — Anscheinend nicht rein erhalten (vgl. H., F., *B.* 27, 2188 Anm.). Kp_{752}: 293—295°; Kp_{24}: 187° (BRÜHL, *Ph. Ch.* 22, 386). $D_4^{19,6}$: 1,0726 (B.). Schwer löslich in Wasser, leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln (H., F.). $n_\alpha^{19,6}$: 1,5742; $n_D^{19,6}$: 1,5802; $n_\beta^{19,6}$: 1,5962; $n_\gamma^{19,6}$: 1,6105 (B.). — $C_{10}H_{12}N_2 + HI + H_2O$. Nadeln. F: 159,5—160° (H., F.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. — $C_{10}H_{12}N_2 + HNO_3$. Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). Leicht löslich in Alkohol und Wasser (H., F.).

b) Präparat von Hempel. *B.* Aus N-Äthyl-o-phenylendiamin bei Zusatz von Essigsäureanhydrid oder bei Behandlung mit Acetylchlorid in äther. Lösung (HEMPEL, *J. pr.* [2] 41, 166). Aus nicht näher beschriebenem N-Äthyl-2-nitro-acetanilid, das aus N-Äthyl-2-nitro-anilin durch Behandlung mit Acetylchlorid entsteht, durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (He.). — Tafeln (aus Alkohol). F: 179—180°. Leicht löslich in Äther und warmem Wasser, unlöslich in Benzol, Chloroform und Petroläther.

1.3-Dibenzyl-2-methyl-benzimidazoliumhydroxyd bezw. 1.3-Dibenzyl-2-oxy-2-methyl-benzimidazolin $C_{22}H_{22}ON_2$, Formel I bezw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. — *B.* Durch Kochen von N.N'-Dibenzyl-

$$\text{I. } C_6H_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_2\cdot C_6H_5)(OH)}{N(CH_2\cdot C_6H_5)}}{>}C\cdot CH_3 \qquad \text{II. } C_6H_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_2\cdot C_6H_5)}{N(CH_2\cdot C_6H_5)}}{>}C(CH_3)\cdot OH$$

o-phenylendiamin mit Eisessig und etwas Acetanhydrid (O. FISCHER, *B.* 38, 324). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 153°. — Wird bei mehrstündigem Kochen mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge nicht angegriffen. — $2C_{22}H_{21}N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Hellgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). Schwer löslich.

1-[4-Amino-phenyl]-2-methyl-benzimidazol $C_{14}H_{13}N_3$ = $C_6H_4{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(C_6H_4\cdot NH_2)}}{>}C\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.4'-Bis-acetamino-diphenylamin beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 120° (NIETZKI, BAUR, *B.* 28, 2978). — Das Hydrochlorid gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein bei 219° schmelzendes Acetylderivat. — $C_{14}H_{13}N_3 + 2HCl + PtCl_4$.

5(bezw. 6)-Chlor-2-methyl-benzimidazol $C_8H_7N_2Cl$, Formel III bezw. IV. *B.* Aus 4-Chlor-phenylendiamin-(1.2) durch Erhitzen mit Eisessig (O. FISCHER, MOUSON, *B.* 38, 328). Bei der Destillation von N.N'-Diacetyl-4-chlor-phenylendiamin-(1.2) (ULLMANN, MAUTHNER, *B.* 36, 4028). Aus β-[4(oder 5)-Chlor-2-amino-phenylimino]-buttersäureäthylester (Bd. XIII, S. 27) durch Erhitzen (O. FISCHER, LIMMER, *J. pr.* [2] 74, 59). — Blättchen. F: 199° (U., MAU.), 203° (F., MOU.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol (U., MAU.).

III. Cl·[benzene ring]{<}N{>}, NH{>}C·CH₃ IV. Cl·[benzene ring]{<}NH, N{>}C·CH₃

5-Chlor-1.2-dimethyl-benzimidazol $C_9H_9N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus $N^1.N^1$-Dimethyl-4-chlor-phenylendiamin-(1.2) durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 145—160° (PINNOW, *B.* 31, 2985). — Prismen (aus Schwefelkohlenstoff), Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 130—131°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, heißem Äther und heißem Benzol, schwer in kaltem Schwefelkohlenstoff. — Hydrochlorid. Nadeln. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln. F: 277—278°.

(Formel: Cl·[benzene ring] N, N(CH₃) >C·CH₃)

5-Chlor-1.2.3-trimethyl-benzimidazoliumhydroxyd bezw. 5-Chlor-2-oxy-1.2.3-trimethyl-benzimidazolin $C_{10}H_{13}ON_2Cl$, Formel V bezw. VI. Die Konstitution der Base entspricht der Formel VI, die der Salze der Formel V. — *B.* Das Jodid entsteht aus

$$\text{V. } C_6H_3Cl{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)(OH)}{N(CH_3)}}{>}C\cdot CH_3 \qquad \text{VI. } C_6H_3Cl{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)}{N(CH_3)}}{>}C(CH_3)\cdot OH$$

5(bezw. 6)-Chlor-2-methyl-benzimidazol durch Erhitzen mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf 110—120°; die freie Base erhält man aus dem Jodid durch längeres Kochen mit Natronlauge (O. FISCHER, MOUSON, *B.* 38, 328). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 152° bis 153°. — Jodid $C_{10}H_{12}ClN_2\cdot I$. Krystalle (aus verd. Methanol).

1-Phenyl-6-chlor-2-methyl-benzimidazol $C_{14}H_{11}N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus N^2-Phenyl-4-chlor-phenylendiamin-(1.2) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (ERNST, *B.* 23, 3425). — Nädelchen (aus wäßrig-alkoholischem Ammoniak). F: ca. 96°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — $2C_{14}H_{11}N_2Cl + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus Alkohol). — Pikrat $C_{14}H_{11}N_2Cl + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther.

(Formel: Cl·[benzene ring] N(C₆H₅), N >C·CH₃)

4.5.7(bezw. 4.6.7) - Trichlor-2-methyl-benzimidazol $C_8H_5N_2Cl_3$, Formel I bezw. II. *B.* Aus 3.4.6-Trichlor-2-nitro-acetanilid beim Erhitzen mit Eisen, Essigsäure und Xylol (BASF, D. R. P. 178299; *C.* 1907 I, 197; *Frdl.* 8, 99). Aus N^1-Acetyl-3.4.6-trichlor-phenylendiamin-(1.2) durch Erhitzen für sich auf 200—290° oder mit Eisessig auf 100° (BASF). — F: 285°.

I. Cl, Cl, Cl — N ≫ C·CH₃, NH ; II. Cl, Cl, Cl — NH ≫ C·CH₃, N

4.5.7(oder 4.6.7)-Trichlor-1.2-dimethyl-benzimidazol $C_9H_7N_2Cl_3$, Formel III oder IV. *B.* Aus der Natriumverbindung des 4.5.7(bezw. 4.6.7)-Trichlor-2-methyl-benzimidazols beim Methylieren (BASF, D. R. P. 180126; *C.* 1907 I, 1473). — F: 120° bis 121°. — Verwendung als Campherersatz: BASF.

III. Cl, Cl, Cl — N ≫ C·CH₃, N(CH₃) ; IV. Cl, Cl, Cl — N(CH₃) ≫ C·CH₃, N

4.5.7-Trichlor-1-äthyl-2-methyl-benzimidazol $C_{10}H_9N_2Cl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das essigsaure Salz entsteht durch Reduktion von N-Äthyl-3.4.6-trichlor-2-nitro-acetanilid mit Eisen und Essigsäure und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Eisessig (BASF, D. R. P. 178299; *C.* 1907 I, 197; *Frdl.* 8, 100). — F: 116° bis 117°. — Acetat. F: 98—99°.

Cl, Cl, Cl — N ≫ C·CH₃, N(C₂H₅)

4.5.6.7-Tetrachlor-2-methyl-benzimidazol $C_8H_4N_2Cl_4 = C_6Cl_4<{N \atop NH}>C\cdot CH_3$. *B.* Durch Erhitzen von N-Acetyl-3.4.5.6-tetrachlor-phenylendiamin-(1.2) auf 300° (BASF, D. R. P. 178299; *C.* 1907 I, 197; *Frdl.* 8, 100). — Schmilzt oberhalb 300°.

1-Äthyl-4.5.6.7-tetrachlor-2-methyl-benzimidazol $C_{10}H_8N_2Cl_4 = C_6Cl_4<{N \atop N(C_2H_5)}>C\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Äthyl-N-acetyl-3.4.5.6-tetrachlor-phenylendiamin-(1.2) durch Erhitzen mit Eisessig (BASF, D. R. P. 178299; *C.* 1907 I, 197; *Frdl.* 8, 100). — F: 149°.

1-Benzyl-4.5.6.7-tetrachlor-2-methyl-benzimidazol $C_{15}H_{10}N_2Cl_4 = C_6Cl_4<{N \atop N(CH_2\cdot C_6H_5)}>C\cdot CH_3$. *B.* Aus N-Benzyl-N-acetyl-3.4.5.6-tetrachlor-phenylendiamin-(1.2) durch Erhitzen mit Eisessig (BASF, D. R. P. 178299; *C.* 1907 I, 197; *Frdl.* 8, 100). — F: 176—177°.

4 (bezw. 7)-Brom-2-methyl-benzimidazol $C_8H_7N_2Br$, Formel V bezw. VI. *B.* Aus 2-Methyl-benzimidazol und 1 Mol Brom in Eisessig (Baczyński, Niementowski, *C.* 1902 II, 941). Aus dem Hydrobromid des 2.3.4-Tribrom-2-methyl-benzimidazolins beim Kochen mit Benzol oder Anilin oder beim Behandeln mit Kaliumjodid-Lösung (B., N.). Bei der Reduktion von 4.6(bezw. 5.7)-Dibrom-2-methyl-benzimidazol mit Zinkstaub und Eisessig (B., N.). — Blättchen. F: 210—211°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in siedendem Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und siedendem Eisessig 2-Methyl-benzimidazol. Bei der Einw. von 2 Mol Brom in Eisessig erhält man das Hydrobromid des 2.3.4.6-Tetrabrom-2-methyl-benzimidazolins. — $C_8H_7N_2Br + HCl + H_2O$. Blättchen. Zersetzt sich bei 260—285°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_8H_7N_2Br + HNO_3$. Nadeln. Zersetzt sich bei 215°. — $2C_8H_7N_2Br + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 273—275°.

V. Br — N ≫ C·CH₃, NH ; VI. Br — NH ≫ C·CH₃, N

5 (bezw. 6) - Brom - 2 - methyl - benzimidazol $C_8H_7N_2Br$, Formel VII bezw. VIII. *B.* Aus 4-Brom-phenylendiamin-(1.2) und Eisessig (O. Fischer, *B.* 38, 327). Aus 4-Brom-2-nitro-acetanilid beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure (Remmers, *B.* 7, 348). — Blättchen (aus Wasser). F: 216° (F.), 218° (Baczyński, Niementowski, *C.* 1902 II, 940). Leicht löslich in siedendem, schwer in kaltem Wasser (R.). Gibt bei langem Erhitzen mit Zinkstaub und Eisessig 2-Methyl-benzimidazol (B., N.). Liefert bei der Einw. von 2 Mol Brom in Eisessig das Hydrobromid des 2.3.4.6-Tetrabrom-2-methyl-benzimidazolins. — $C_8H_7N_2Br + HCl + H_2O$. Tafeln. F: 260° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser (B., N.). — $C_8H_7N_2Br + HNO_3$. Nadeln. Zersetzt sich bei 212° (B., N.). — $C_8H_7N_2Br + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Gelbe Nadeln. F: 237° (B., N.). — $2C_8H_7N_2Br + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln. F: 260° (Zers.) (B., N.). Leicht löslich in Wasser.

VII. Br — N ≫ C·CH₃, NH ; VIII. Br — NH ≫ C·CH₃, N

5-Brom-1.2.3-trimethyl-benzimidazoliumhydroxyd bezw. 5-Brom-2-oxy-1.2.3-trimethyl-benzimidazolin $C_{10}H_{13}ON_2Br$, Formel I bezw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. — *B.* Das Jodid entsteht aus 5(bezw. 6)-

I. $C_6H_3Br{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)(OH)}{N(CH_3)}{>}C\cdot CH_3$ II. $C_6H_3Br{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)}{N(CH_3)}{>}C(CH_3)\cdot OH$

Brom-2-methyl-benzimidazol durch Erhitzen mit Methyljodid in Methanol unter Druck auf 120°; man erhält die freie Base aus dem Jodid durch Kochen mit Kalilauge (O. FISCHER, *B.* **38**, 327). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 173°. — Jodid $C_{10}H_{12}N_2Br\cdot I$. Gelbliche Prismen (aus Wasser), gelbe Säulen (aus verd. Alkohol).

4.6 (bezw. 5.7) - Dibrom - 2 - methyl - benzimidazol $C_8H_6N_2Br_2$, Formel III bezw. IV. *B.* Aus 2-Methyl-benzimidazol bei der Einw. von 2 Mol Brom in alkal. Lösung (BACZYŃSKI, NIEMENTOWSKI, *C.* **1902** II, 941). Aus dem Hydrobromid des 2.3.4-Tribrom-2-methyl-benzimidazolins durch Behandeln mit Wasser (B., N.). Aus dem Hydrobromid des 2.3.4.6-Tetrabrom-2-methyl-benzimidazolins beim Kochen mit Benzol oder beim Behandeln mit Kaliumjodid-Lösung (B., N.). Aus 1-Oxy-4.6-dibrom-2-methyl-benzimidazol (s. u.) bei der Einw. von Essigsäureanhydrid (B., N.). — Nadeln. F: 238°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig 4(bezw. 7)-Brom-2-methyl-benzimidazol. Liefert bei der Einw. von 1 Mol Brom in warmer alkalischer Lösung Tribrom-2-methyl-benzimidazol (s. u.). Gibt beim Erhitzen mit Benzaldehyd 4.6(bezw. 5.7)-Dibrom-2-styryl-benzimidazol. Beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid auf 250° erhält man 4.6(bezw. 5.7)-Dibrom-2-[1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-benzimidazol. — $C_8H_6N_2Br_2+HCl$. Nadeln. — $C_8H_6N_2Br_2+HBr+3H_2O$. Nadeln. Zersetzt sich bei 265°. Schwer löslich in heißem Wasser. — $C_8H_6N_2Br_2+2HNO_3$. Platten. Zersetzt sich bei 300°. — $2C_8H_6N_2Br_2+2HCl+PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Bleibt beim Erhitzen auf 300° unverändert.

III. Br·C_6H_2(Br)$<$N$=$ / NH$>$C·CH_3 IV. Br·C_6H_2(Br)$<$NH / N$\!=\!>$C·CH_3

1-Oxy-4.6-dibrom-2-methyl-benzimidazol bezw. 5.7-Dibrom-2-methyl-benzimidazol-3-oxyd bezw. 5.7-Dibrom-2-methyl-benzimidazol-2.3-oxyd $C_8H_6ON_2Br_2$, Formel V bezw. VI bezw. VII. *B.* Aus 4.6-Dibrom-2-nitro-acetanilid beim Behandeln mit

V. Br·C_6H_2(Br)$<$N$=$ / N(OH)$>$C·CH_3 VI. Br·C_6H_2(Br)$<$NH / N(:O)$>$C·CH_3 VII. Br·C_6H_2(Br)$<$NH / N$>$C·CH_3 (N—O—C)

Zinnchlorür und Salzsäure (BACZYŃSKI, NIEMENTOWSKI, *C.* **1902** II, 940). — Tafeln. Erweicht bei 255°; F: 269°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Einw. von Essigsäureanhydrid 4.6(bezw. 5.7)-Dibrom-2-methyl-benzimidazol. — $KC_8H_5ON_2Br_2$. — $C_8H_6ON_2Br_2+HCl$. Nadeln. Zersetzt sich bei 350°. — $C_8H_6ON_2Br_2+2HNO_3$. Gelbliche Platten. Zersetzt sich bei 130—135°.

4.5.6 (bezw. 5.6.7)-Tribrom-2-methyl-benzimidazol oder 4.5.7 (bezw. 4.6.7) - Tribrom-2-methyl-benzimidazol $C_8H_5N_2Br_3$, Formel VIII bezw. IX oder X bezw. XI. *B.*

VIII. $Br_3C_6H{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NH}{>}C\cdot CH_3$ (Br in 4.5.6) IX. $Br_3C_6H{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{N}{>}C\cdot CH_3$ X. $Br_3C_6H{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NH}{>}C\cdot CH_3$ (Br in 4.5.7) XI. $Br_3C_6H{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{N}{>}C\cdot CH_3$

Aus 4.6(bezw. 5.7)-Dibrom-2-methyl-benzimidazol bei der Einw. von 1 Mol Brom in warmer alkalischer Lösung (BACZYŃSKI, NIEMENTOWSKI, *C.* **1902** II, 941). Aus dem Hydrobromid des 2.3.4.6-Tetrabrom-2-methyl-benzimidazolins beim Behandeln mit heißem Wasser (B., N.). — Krystalle. F: 273—278°. Schwer löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in Äther, unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und siedendem Eisessig 4(bezw. 7)-Brom-2-methyl-benzimidazol. Beim Erhitzen mit Brom auf 100° erhält man das Hydrobromid des Pentabrom-2-methyl-benzimidazolins (S. 108). — $C_8H_5N_2Br_3+HCl+H_2O$. Nadeln. F: 280° (Zers.). Schwer löslich in Wasser. — $C_8H_5N_2Br_3+HNO_3$. Nadeln. F: 313°. Sehr schwer löslich in Wasser.

4.5.6.7-Tetrabrom-2-methyl-benzimidazol $C_8H_4N_2Br_4 = C_6Br_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NH}{>}C\cdot CH_3$. *B.* Bei der erschöpfenden Bromierung von 2-Methyl-benzimidazol oder einem seiner vorbeschriebenen Bromderivate in alkoh. Lösung (BACZYŃSKI, NIEMENTOWSKI, *C.* **1902** II, 941).

Aus dem Hydrobromid des Pentabrom-2-methyl-benzimidazolins (S. 108) durch Kochen mit Wasser (B., N.). — Körner. F: 317°. Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Bei der Einw. von Benzaldehyd erhält man 4.5.6.7-Tetrabrom-2-styryl-benzimidazol. — $C_8H_4N_2Br_4 + HCl$. Nadeln. F: 278—280° (Zers.). Schwer löslich in Wasser. — $C_8H_4N_2Br_4 + HNO_3$. Nadeln. F: 313°.

5(bezw. 6)-Nitro-2-methyl-benzimidazol $C_8H_7O_2N_3$, Formel I bezw. II. *B.* Aus 2-Methyl-benzimidazol beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure (O. Fischer, Hess, *B.* **36**, 3970). Aus 4-Nitro-phenylendiamin-(1.2) durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 190° (Heim, *B.* **21**, 2307) oder durch Kochen mit Eisessig (Weiler-ter Meer, D. R. P. 157862; *C.* **1905** I, 485; *Frdl.* **8**, 815). — Nadeln (aus Wasser). F: 219° (F., H.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und heißem Wasser (H.). — Liefert beim Erhitzen mit Benzidin und Schwefel auf 200—240° einen gelben Schwefelfarbstoff (W.-t. M.).

I. $O_2N\cdot C_6H_3<^{N}_{NH}>C\cdot CH_3$ II. $O_2N\cdot C_6H_3<^{NH}_{N}>C\cdot CH_3$

5-Nitro-1.2.3-trimethyl-benzimidazoliumhydroxyd bezw. **5-Nitro-2-oxy-1.2.3-trimethyl-benzimidazolin** $C_{10}H_{13}O_3N_3$, Formel III bezw. IV. Die Konstitution der Base entspricht der Formel IV, die der Salze der Formel III. — *B.* Beim Kochen von N.N'-

III. $O_2N\cdot C_6H_3<^{N(CH_3)(OH)}_{N(CH_3)}>C\cdot CH_3$ IV. $O_2N\cdot C_6H_3<^{N(CH_3)}_{N(CH_3)}>C(CH_3)\cdot OH$

Dimethyl-4-nitro-phenylendiamin-(1.2) mit Eisessig und Essigsäureanhydrid (O. Fischer, Hess, *B.* **36**, 3969). Das Jodid und das Perjodid entstehen aus 5(bezw. 6)-Nitro-2-methyl-benzimidazol durch Erhitzen mit Methyljodid in Methanol auf 140° (F., H.). — Goldgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 175°. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge oder Natronlauge N.N'-Dimethyl-4-nitro-phenylendiamin-(1.2). — Jodid $C_{10}H_{12}O_2N_3\cdot I$. Gelbe Nädelchen (aus verd. Methanol). F: 267° [1]). — Perjodid $C_{10}H_{12}O_2N_3\cdot I + 2I$. Dunkelbraune Nadeln (aus Methanol).

1-Phenyl-5-nitro-2-methyl-benzimidazol $C_{14}H_{11}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-2-amino-diphenylamin durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (v. Walther, Kessler, *J. pr.* [2] **69**, 41; **74**, 193). Aus 4-Nitro-2-acetamino-diphenylamin durch Kochen mit Salzsäure (v. W., K.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170—171° (v. W., K., *J. pr.* [2] **74**, 193). — Salze: v. W., K., *J. pr.* [2] **74**, 194. — $C_{14}H_{11}O_2N_3 + HCl$. Blättchen. F: 228°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{14}H_{11}O_2N_3 + HgCl_2$. Gelbliche Nadeln. — $2C_{14}H_{11}O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (aus verd. Salzsäure). — Pikrat $C_{14}H_{11}O_2N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt noch nicht bei 270°.

$O_2N\cdot C_6H_3<^{N}_{N(C_6H_5)}>C\cdot CH_3$

1-Phenyl-5-nitro-2.3-dimethyl-benzimidazoliumhydroxyd bezw. **1-Phenyl-5-nitro-2-oxy-2.3-dimethyl-benzimidazolin** $C_{15}H_{15}O_3N_3$, Formel V bezw. VI bezw. VII. Die Konstitution der freien Base entspricht der Formel VII, die der Salze der Formel V bezw. VI.

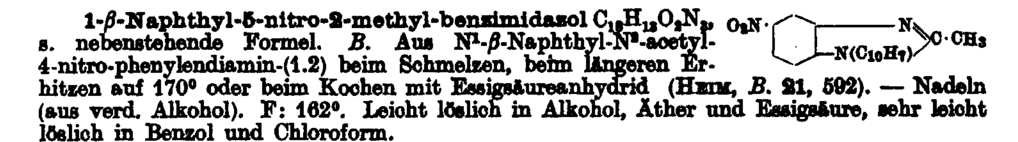
V. $O_2N\cdot C_6H_3<^{N(CH_3)(OH)}_{N(C_6H_5)}>C\cdot CH_3$ VI. $O_2N\cdot C_6H_3<^{N(CH_3)}_{N(C_6H_5)(OH)}>C\cdot CH_3$ VII. $O_2N\cdot C_6H_3<^{N(CH_3)}_{N(C_6H_5)}>C(CH_3)\cdot OH$

— *B.* Aus N[2]-Methyl-N[1]-phenyl-4-nitro-phenylendiamin-(1.2) durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Eisessig (v. Walther, Kessler, *J. pr.* [2] **74**, 242). Das Jodid entsteht aus 1-Phenyl-5-nitro-2-methyl-benzimidazol durch Erhitzen mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf 110°; man erhält die freie Base beim Behandeln des Jodids mit warmer Natronlauge (v. W., K., *J. pr.* [2] **74**, 195). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 206°; sehr leicht löslich in Äther und Eisessig (v. W., K., *J. pr.* [2] **74**, 196). — Jodid $C_{15}H_{14}O_2N_3\cdot I$. Gelbe Prismen (aus Methanol). Beginnt bei 270° unter Zersetzung zu schmelzen; leicht löslich in Eisessig, schwer in heißem Alkohol und in Benzol (v. W., K., *J. pr.* [2] **74**, 195).

1-[2.4-Dinitro-phenyl]-5-nitro-1.2-dimethyl-benzimidazoliumhydroxyd $C_{15}H_{13}O_7N_5$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 4.2'.4'-Trinitro-2-amino-N-methyl-diphenylamin mit Essigsäureanhydrid und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (Nietzki, Raillard, *B.* **31**, 1464). — Goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 264°.

$O_2N\cdot C_6H_3<^{N}_{N(CH_3)[C_6H_3(NO_2)_2](OH)}>C\cdot CH_3$

[1]) In der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von Phillips (*Soc* **1931**, 1152) wird der Schmelzpunkt zu 280° angegeben.



1-β-Naphthyl-5-nitro-2-methyl-benzimidazol $C_{18}H_{13}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus N^1-β-Naphthyl-N^2-acetyl-4-nitro-phenylendiamin-(1.2) beim Schmelzen, beim längeren Erhitzen auf 170° oder beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (HEIM, *B.* 21, 592). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 162°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Essigsäure, sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform.

1-[4-Oxy-phenyl]-5-nitro-2-methyl-benzimidazol $C_{14}H_{11}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-4'-oxy-2-amino-diphenylamin beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (MARON, D. R. P. 175829; *C.* 1906 II, 1798; *Frdl.* 8, 818). — Krystalle (aus Alkohol). F: 187—188°. Leicht löslich in heißem Benzol. — Beim Erhitzen mit Benzidin und Schwefel auf 220—240° entsteht ein gelber Farbstoff. Löslich in konz. Schwefelsäure mit resedagrüner Farbe.

3-Amino-3'-[5-nitro-2-methyl-benzimidazyl-(1)]-azobenzol $C_{20}H_{16}O_2N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Acetamino-3'-[5-nitro-2-methyl-benzimidazyl-(1)]-azobenzol beim Erwärmen mit alkoh. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (BRAND, *B.* 40, 3340). — Orangegelbe Prismen (aus Alkohol). F: 175—176°. Löslich in Mineralsäuren. — Gibt beim Kochen mit Eisessig und Acetanhydrid das Ausgangsmaterial.

3-Acetamino-3'-[5-nitro-2-methyl-benzimidazyl-(1)]-azobenzol $C_{22}H_{18}O_3N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Amino-3'-[4-nitro-2-amino-anilino]-azobenzol beim Kochen mit Eisessig und Acetanhydrid (BRAND, *B.* 40, 3339). — Gelbrote Prismen mit $1H_2O$ (aus Alkohol). Schmilzt bei 148° unter Verlust von Krystallwasser zu einem gelbroten Firniß, der beim Umkrystallisieren aus Alkohol die wasserhaltigen Krystalle zurückliefert.

5(bezw. 6)-Chlor-x-nitro-2-methyl-benzimidazol $C_8H_6O_2N_3Cl = O_2N\cdot C_6H_2Cl{<}^{N}_{NH}{>}C\cdot CH_3$. *B.* Aus 5(bezw. 6)-Chlor-2-methyl-benzimidazol durch Einw. von Salpeterschwefelsäure (O. FISCHER, LIMMER, *J. pr.* [2] 74, 66). Aus N.N'-Diacetyl-4-chlor-x-nitro-phenylendiamin-(1.2) beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (F., L., *J. pr.* [2] 74, 65). — Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). F: 210°. Leicht löslich in heißem Eisessig und heißem Alkohol, schwer in Benzol, Äther und Ligroin. — Pikrat. Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 221°.

5-Chlor-x-nitro-1.2.3-trimethyl-benzimidazoliumhydroxyd bezw. 5-Chlor-x-nitro-2-oxy-1.2.3-trimethyl-benzimidazolin $C_{10}H_{12}O_3N_3Cl$, Formel I bezw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. — *B.* Das Jodid

$$\text{I.}\quad O_2N\cdot C_6H_2Cl{<}^{N(CH_3)(OH)}_{N(CH_3)}{>}C\cdot CH_3 \qquad \text{II.}\quad O_2N\cdot C_6H_2Cl{<}^{N(CH_3)}_{N(CH_3)}{>}C(CH_3)\cdot OH$$

entsteht aus 5(bezw. 6)-Chlor-x-nitro-2-methyl-benzimidazol durch Erhitzen mit Methyljodid in Methanol unter Druck auf 110°; man erhält die freie Base beim Erwärmen des Jodids mit Alkalilauge (FISCHER, LIMMER, *J. pr.* [2] 74, 66). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Bräunt sich bei ca. 190°; F: ca. 205°. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge N.N'-Dimethyl-4-chlor-x-nitro-phenylendiamin-(1.2). — Jodid $C_{10}H_{11}O_2ClN_3\cdot I$. Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 263°.

4.6(bezw. 5.7)-Dinitro-2-methyl-benzimidazol $C_8H_6O_4N_4$, Formel III bezw. IV. *B.* Aus N.N'-Diacetyl-3.5-dinitro-phenylendiamin-(1.2) durch Kochen mit verd. Schwefelsäure (NIETZKI, HAGENBACH, *B.* 30, 543). — Gelbe Nadeln. F: 242°.

10. ***N.N'-Methenyl-vic.-o-toluylendiamin, 4(bezw. 7)-Methyl-benzimidazol*** $C_8H_8N_2$, Formel V bezw. VI. *B.* Aus 6-Brom-4-methyl-benzimidazol bei der Einw. von Natriumamalgam und Wasser (HÜBNER, SCHÜPPHAUS, *B.* 17, 776). — Nadeln (aus Benzol). F: 143°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. — $C_8H_8N_2 + HNO_3$. Nadeln (aus Wasser). — $2C_8H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Orangefarbene Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

6(bezw. 5)-Brom-4(bezw. 7)-methyl-benzimidazol $C_8H_7N_2Br$, Formel I bezw. II. *B.* Aus 5-Brom-2.3-diamino-toluol beim Behandeln mit Ameisensäure (HÜBNER, SCHÜPPHAUS, *B.* 17, 776). — Nadeln (aus Wasser). F: 187°. Schwer löslich in Benzol, leichter in Alkohol, Chloroform, Eisessig und Äther, fast unlöslich in Petroläther. — $C_8H_7N_2Br + HCl$. Nadeln. Leicht löslich. — $C_8H_7N_2Br + H_2SO_4 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). — $2C_8H_7N_2Br + H_2Cr_2O_7$. Rote Nadeln (aus Wasser). — $C_8H_7N_2Br + HNO_3$. Nadeln (aus Wasser). — $2C_8H_7N_2Br + 2HCl + HgCl_2$. Nadeln. — $2C_8H_7N_2Br + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Krystalle. — **Pikrat** $C_8H_7N_2Br + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 229°.

11. ***N.N'-Methenyl-asymm.-o-toluylendiamin, 5(bezw. 6)-Methyl-benzimidazol*** $C_8H_8N_2$, Formel III bezw. IV.
B. Aus 3.4-Diamino-toluol durch Kochen mit Ameisensäure (LADENBURG, *B.* 10, 1123; BAMBERGER, BERLÉ, *A.* 273, 321). Aus dem Hydrochlorid des 3.4-Diamino-toluols durch Erhitzen mit Ameisensäureäthylester im Rohr auf 225° (NIEMENTOWSKI, *B.* 30, 3070) oder durch Erhitzen mit Formamid (N., *B.* 30, 3064). Durch Erhitzen von 5(bezw. 6)-Methyl-benzimidazol-carbonsäure-(2) (B., B., *A.* 273, 333). — Krystalle (aus Wasser). F: 114° (O. FISCHER, *B.* 22, 644; N.). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat Benzimidazol-carbonsäure-(5 bezw. 6) (B., B., *A.* 273, 328). Gibt bei Behandlung mit rauchender Salpetersäure 6(bezw. 5)-Nitro-5(bezw. 6)-methyl-benzimidazol (O. F., HESS, *B.* 36, 3971). Bei der Einw. von Benzoylchlorid und Natronlauge erhält man 3.4-Bis-benzamino-toluol (B., B., *A.* 273, 349). — Verwendung als Campherersatz: BASF, D.R.P. 180126; *C.* 1907 I, 1473. — $AgC_8H_7N_2$. Niederschlag. Fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln, Wasser und Ammoniak (BA., LORENZEN, *A.* 273, 280). — $2C_8H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Prismen (aus Wasser) (LA.).

1.5-Dimethyl-benzimidazol $C_9H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Amino-4-methylamino-toluol durch Kochen mit Ameisensäure (O. FISCHER, *B.* 26, 195; PINNOW, *B.* 30, 3121). Aus 3-Nitro-4-dimethylamino-toluol bei der Reduktion mit Zinn und siedender verdünnter Salzsäure (P., *B.* 28, 3044; 30, 3120; P., SÄMANN, *B.* 32, 2186) oder, in geringer Menge, bei der elektrolytischen Reduktion in salzsaurer Lösung (P., *J. pr.* [2] 63, 356; 65, 582). — Nadeln (aus Äther). F: 94° (F.), 94,5—95,5°; Kp_{760}: 301° (unkorr.) (P., *B.* 30, 3120). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Ligroin (P., *B.* 30, 3121; vgl. F.). — $C_9H_{10}N_2 + HCl + H_2O$. Nadeln (aus konz. Salzsäure + Aceton). Schmilzt teilweise bei 110°, erstarrt dann wieder und schmilzt erneut bei 214—215° (unkorr.) (P., *B.* 30, 3121). — **Quecksilberchlorid-Doppelsalz.** Nadeln (aus Salzsäure). F: 206—207° (unkorr.) (P., *B.* 30, 3120). — **Pikrat** $C_9H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Amylalkohol). F: 254,5° (unkorr.) (P., *B.* 28, 3044; 30, 3121). — **Tartrat** $C_9H_{10}N_2 + C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Nadeln. F: 187,3—188° (unkorr.) (P., *J. pr.* [2] 63, 356). Schwer löslich in Wasser.

1.6-Dimethyl-benzimidazol $C_9H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.4-Diamino-toluol und Formaldehyd in verd. Salzsäure (O. FISCHER, WRESZINSKI, *B.* 25, 2711). Das Hydrojodid entsteht aus 5(bezw. 6)-Methyl-benzimidazol bei der Einw. von Methyljodid in Methanol (F., *B.* 22, 644). — Kp: ca. 280° (unkorr.) (F.). — $C_9H_{10}N_2 + HCl$. Prismen (aus verd. Salzsäure) (F., W.). — $C_9H_{10}N_2 + HI + H_2O$. Nadeln (F.).

1.3.5-Trimethyl-benzimidazoliumhydroxyd bezw. **2-Oxy-1.3.5-trimethyl-benzimidazolin** $C_{10}H_{14}ON_2$, Formel V bezw. VI. Die Konstitution der Base entspricht der Formel VI, die der Salze der Formel V. — *B.* Das Jodid entsteht aus 5(bezw. 6)-Methyl-benzimidazol beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol unter Druck auf 140—150° (O. FISCHER, RIGAUD, *B.* 35, 1261) sowie aus 1.5-Dimethyl-benzimidazol beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° (PINNOW, SÄMANN, *B.* 32, 2187). Die Base entsteht aus dem Jodid durch Behandlung mit Natronlauge oder durch Behandlung mit Silberoxyd und Einw. von Natronlauge auf die nur in Lösung erhaltene, stark alkalisch reagierende Ammoniumbase (F., R., *B.* 35, 1262), ferner aus 3.4-Bis-methylamino-toluol durch Kochen mit Ameisensäure (F., R., *B.* 35, 1264). — Nadeln (aus Benzol). F: 110°; leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwer in Ligroin, sehr schwer in Wasser (F., R.). Gibt bei der Destillation oder bei der Oxydation mit Permanganat 1.3.5-Trimethyl-benzimidazolon-(2). Bei energischer Oxydation des Chlorids mit

Permanganat erhält man 1.3-Dimethyl-benzimidazolon-(2)-carbonsäure-(5) (P., S.). — **Chlorid.** *B.* Aus der Base durch Behandlung mit Salzsäure (F., R.). Aus dem Jodid durch Behandlung mit Silberchlorid (F., R.) oder durch Einw. von Bleiacetat und Eindampfen des Filtrats mit Salzsäure (P., S.). Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 275°; sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol (F., R.). — **Jodid** $C_{10}H_{13}N_2\cdot I$. *B.* Aus der Base mit Jodwasserstoffsäure (F., R.). Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 227°. — $C_{10}H_{13}N_2\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 160° (F., R.). — **Quecksilberchlorid-Doppelsalz.** Nadeln. F: 220° (F., R.). — $2C_{10}H_{13}N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 262°; ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (F., R.).

1.3-Diäthyl-5-methyl-benzimidazoliumhydroxyd bezw. **1.3-Diäthyl-2-oxy-5-methyl-benzimidazolin** $C_{12}H_{18}ON_2$, Formel I bezw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. — *B.* Das Jodid entsteht aus 5(bezw. 6)-

I. $CH_3\cdot C_6H_3<^{N(C_2H_5)(OH)}_{N(C_2H_5)}>CH$ II. $CH_3\cdot C_6H_3<^{N(C_2H_5)}_{N(C_2H_5)}>CH\cdot OH$

Methyl-benzimidazol durch Erhitzen mit Äthyljodid und Alkohol auf 150°; man erhält die Base aus dem Jodid bei der Einw. von Alkalilauge (O. FISCHER, RIGAUD, *B.* **35**, 1265). — Gelbes Öl. Gibt beim Kochen mit Kalilauge 3.4-Bis-äthylamino-toluol. — **Jodid** $C_{12}H_{17}N_2\cdot I$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 129°.

1-Phenyl-6-methyl-benzimidazol $C_{14}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Amino-3-methyl-diphenylamin beim Kochen mit Ameisensäure (JACOBSON, LISCHKE, *A.* **303**, 373). — $2C_{14}H_{12}N_2 + HCl + 2HgCl_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 169°. — **Pikrat** $C_{14}H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Tafeln. F: 198—200°.

$CH_3\cdot C_6H_3<^{N(C_6H_5)}_{N}>CH$

1-[4-Dimethylamino-phenyl]-6-methyl-benzimidazol $C_{16}H_{17}N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Amino-4'-dimethylamino-3-methyl-diphenylamin durch Kochen mit Ameisensäure (BOYD, *Soc.* **65**, 882). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 110—111°.

$CH_3\cdot C_6H_3<^{N[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]}_{N}>CH$

1-p-Toluidino-6-methyl-benzimidazol $C_{15}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] **104** [1922], 102. — *B.* Aus 6-Amino-3.4'-dimethyl-azobenzol durch Erhitzen mit Paraformaldehyd in Alkohol im Rohr auf 140° (GOLDSCHMIDT, POLTZER, *B.* **24**, 1008). — Prismen (aus Alkohol). F: 178°; leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther (G., P.). — $C_{15}H_{15}N_3 + HCl$. Tafeln. F: 220° (G., P.). — $2C_{15}H_{15}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelber Niederschlag. F: 216° (G., P.).

$CH_3\cdot C_6H_3<^{N(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)}_{N}>CH$

6(bezw. 5)-Nitro-5(bezw. 6)-methyl-benzimidazol $C_8H_7O_2N_3$, Formel III bezw. IV. *B.* Aus 5(bezw. 6)-Methyl-benzimidazol bei der Einw. von rauchender Salpetersäure unter Kühlung (O. FISCHER, HESS, *B.* **36**, 3971). — Tafeln oder Spieße (aus Benzol + Alkohol). F: 241°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Benzol.

III. $(CH_3)(O_2N)C_6H_2<^{N}_{NH}>CH$ IV. $(CH_3)(O_2N)C_6H_2<^{NH}_{N}>CH$

6-Nitro-1.3.5-trimethyl-benzimidazoliumhydroxyd bezw. **6-Nitro-2-oxy-1.3.5-trimethyl-benzimidazolin** $C_{10}H_{13}O_3N_3$, Formel V bezw. VI. Die Konstitution der Base entspricht der Formel VI, die der Salze der Formel V. — *B.* Das Jodid und das Perjodid

V. $(CH_3)(O_2N)C_6H_2<^{N(CH_3)(OH)}_{N(CH_3)}>CH$ VI. $(CH_3)(O_2N)C_6H_2<^{N(CH_3)}_{N(CH_3)}>CH\cdot OH$

entstehen aus 6(bezw. 5)-Nitro-5(bezw. 6)-methyl-benzimidazol beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol auf 140°; man erhält die freie Base aus dem Jodid bei der Einw. von Natronlauge (O. FISCHER, HESS, *B.* **36**, 3971). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: ca. 150° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther. — Liefert beim Behandeln mit heißer Natronlauge 6-Nitro-3.4-bis-methylamino-toluol. — **Jodid** $C_{10}H_{12}O_2N_3\cdot I$. Gelbe Blättchen (aus Wasser). F: 238°. Leicht löslich in Methanol. — **Perjodid** $C_{10}H_{12}O_2N_3\cdot I + 2I$. Braune Krystalle (aus Methanol).

12. ***2-Methyl-[pyrrolo-2'.3':3.4-pyridin]***[1]***, Apoharmin*** $C_8H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **115** [1919], 939; LAWSON, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **125** [1924], 628. — *B.* Aus Harminsäure (Apoharmindicarbonsäure) (Syst. No. 3670) beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt (O. FISCHER, TÄUBER, *B.* **18**, 403) oder bei der Vakuumdestillation

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

(F., *B.* **22**, 640). Aus Apoharminmonocarbonsäure (Syst. No. 3646) beim Erhitzen auf 330° (F., BUCK, *B.* **38**, 330). Aus Dihydroapoharmin (S. 108) durch Oxydation mit Chromessigsäure in der Hitze (F., B., *B.* **38**, 334). — Krystalle (aus Äther). F: 186° (F., *B.* **30**, 2489). Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, ziemlich leicht in Wasser, schwerer in Äther und Benzol (F., T.). — Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,75) und amorphem Phosphor auf 155—165° Dihydroapoharmin (F., *B.* **22**, 641). Beim Kochen mit konz. Salpetersäure erhält man Nitroapoharmin (F., *B.* **30**, 2488; F., B.). Gibt bei der Einw. von Brom in verd. Schwefelsäure eine Verbindung $C_8H_8N_2Br_4$ (F., *B.* **22**, 641). — $C_8H_8N_2 + HI + H_2O$. Nadeln (aus verd. Methanol). Zersetzt sich bei 220° (F., *B.* **22**, 640). — Chromat. Gelbe Nadeln. Färbt sich an der Luft braun (F., *B.* **30**, 2488). — $C_8H_8N_2 + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser) (F., *B.* **22**, 640). — $2C_8H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser (F., T.). — Pikrat $C_8H_8N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 247° (F., *B.* **30**, 2488).

N-Methyl-apoharmin $C_9H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Erwärmen von Apoharmin mit Methyljodid in Methanol (O. FISCHER, *B.* **30**, 2488). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 77—78°[1]). Löslich in Benzol und Äther mit blauer Fluorescenz. — $C_9H_{10}N_2 + HI$ (bei 100°). Nadeln (aus Wasser). — $2C_9H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Prismen (aus Wasser oder verd. Alkohol). Färbt sich von 240° an dunkel und zersetzt sich bei ca. 260° vollständig.

[Formel: N; CH; CH; N(CH₃); CH₃]

Nitroapoharmin $C_8H_7O_2N_3 = HNC_7H_3(NO_2)(CH_3)N$. *B.* Das Nitrat entsteht aus Apoharmin beim Kochen mit konz. Salpetersäure (O. FISCHER, *B.* **30**, 2488; F., BUCK, *B.* **38**, 331). — Nadeln (aus Methanol). Färbt sich bei 240° dunkel; F: 270° (Zers.); löslich in Alkalien (F., *B.* **30**, 2488). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure Aminoapoharmin (F., B.). — $C_8H_7O_2N_3 + HNO_3 + {}^1/_2H_2O$. Rötlichgelbe Krystalle (aus Wasser) (F., B.). — $2C_8H_7O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Prismen. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser (F., *C.* **1901** I, 958).

N-Methyl-nitroapoharmin $C_9H_9O_2N_3 = CH_3 \cdot NC_7H_3(NO_2)(CH_3)N$. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Erhitzen von Nitroapoharmin mit Methyljodid in Methanol unter Druck auf 100° (FISCHER, BUCK, *B.* **38**, 332). — Nadeln (aus verd. Methanol). Zersetzt sich bei ca. 225°. — $C_9H_9O_2N_3 + HI$. Gelbliche Blättchen (aus Wasser). — $C_9H_9O_2N_3 + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Goldgelbe Nadeln. F: 174°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. — $2C_9H_9O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Rötlichgelbe Prismen (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich bei 240—245°.

Hydroxymethylat des N-Methyl-nitroapoharmins $C_{10}H_{13}O_3N_3 = CH_3 \cdot NC_7H_3(NO_2)(CH_3)N(CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_{10}H_{12}O_2N_3 \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von Nitroapoharmin mit Methyljodid in Methanol unter Druck auf 120—130° (O. FISCHER, BUCK, *B.* **38**, 333). Prismen (aus verd. Alkohol). F: 230°.

3. Stammkerne $C_9H_{10}N_2$.

1. ***3-Phenyl-Δ²-pyrazolin*** $C_9H_{10}N_2 = \begin{matrix} H_2C \text{——} C \cdot C_6H_5 \\ H_2C \cdot NH \cdot N \end{matrix}$.

1.3-Diphenyl-Δ²-pyrazolin $C_{15}H_{14}N_2 = \begin{matrix} H_2C \text{——} C \cdot C_6H_5 \\ H_2C \cdot N(C_6H_5) \cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von Vinyl-phenyl-keton (Bd. VII, S. 359) mit Phenylhydrazin in essigsäurehaltiger, alkoholischer Lösung (KOHLER, *Am.* **42**, 387; vgl. SCHÄFER, TOLLENS, *B.* **39**, 2186, 2188). Bei der Reduktion von 1.3-Diphenyl-pyrazol (S. 178) mit Natrium + Alkohol (KNORR, DUDEN, *B.* **26**, 115; vgl. v. AUWERS, *B.* **65** [1932], 833). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 152—153° (SCH., T.; STRAUS, BERKOW, *A.* **401** [1913], 143; v. AU.). Schwer löslich in Alkohol, Äther (Ko.) und Ligroin, leichter in Benzol, sehr leicht in Chloroform (SCH., T.). Die äther. Lösung zeigt blaue Fluorescenz (SCH., T.; KN., D.).

2. ***5-Phenyl-Δ²-pyrazolin*** $C_9H_{10}N_2 = \begin{matrix} H_2C \text{——} CH \cdot C_6H_5 \\ HC{:}N \cdot NH \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, HEIMKE, *A.* **458** [1927], 190. — *B.* Beim Erhitzen von Zimtaldehyd mit überschüssigem Hydrazinhydrat im Rohr auf 120° (v. ROTHENBURG, *B.* **27**, 788; *J. pr.* [2] **52**,

---

[1]) Nach HASENFRATZ (*C. r.* **154** [1912], 1521; *A. ch.* [10] **7** [1927], 205) schmilzt N-Methyl-apoharmin, das 2 Mol H_2O enthält, bei 64°, wasserfreies N-Methyl-apoharmin bei 183°.

53). — Öl von pilzähnlichem Geruch; nicht unzersetzt destillierbar (v. R.). — Gibt bei der Einw. von Brom in Chloroform 3(bezw. 5)-Phenyl-pyrazol (S. 177) (BUCHNER, HACHUMIAN, *B.* **35**, 42). Färbt in salzsaurer Lösung Holzpapier intensiv gelb (B., HA.).

Verbindung $C_{18}H_{20}N_4$ (?), dimeres 5-Phenyl-pyrazolin (?). *B.* Beim Erwärmen von 5-Phenyl-Δ^2-pyrazolin mit konz. Salzsäure (v. ROTHENBURG, *B.* **27**, 788; *J. pr.* [2] **52**, 53). — Orangegelbe Flocken. Löslich in Säuren mit gelber bis roter Farbe. — $2C_{18}H_{20}N_4 + 2HCl + PtCl_4 + 7H_2O$ (?). Orangegelbe Körner. Sehr schwer löslich. Zersetzt sich schon bei 80° unter Abgabe von Chlorwasserstoff.

1.5-Diphenyl-Δ^2-pyrazolin $C_{15}H_{14}N_2$ = $\begin{array}{l}H_2C\text{——}CH\cdot C_6H_5\\ HC:N\cdot N\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* Aus Zimtaldehyd-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 144) bei der Destillation für sich (LAUBMANN, *B.* **21**, 1213) oder beim Kochen mit Eisessig (AUWERS, MÜLLER, *B.* **41**, 4232). Bei der Reduktion von 1.5-Diphenyl-pyrazol (S. 178) mit Natrium + Alkohol (KNORR, L., *B.* **22**, 176; vgl. KN., DUDEN, *B.* **26**, 112). — Nadeln (aus Alkohol). F: 136—137° (KN., D.), 137—138° (AU., M.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leichter in Alkohol, leicht in Äther, Chloroform und Benzol (KN., L.). Die Lösungen fluorescieren nicht (KN., D.).

1-[4-Brom-phenyl]-5-phenyl-Δ^2-pyrazolin $C_{15}H_{13}N_2Br$ = $\begin{array}{l}H_2C\text{——}CH\cdot C_6H_5\\ HC:N\cdot N\cdot C_6H_4Br\end{array}$. *B.* Beim Kochen von Zimtaldehyd-[4-brom-phenylhydrazon] mit Eisessig (AUWERS, VOSS, *B.* **42**, 4419). — Gelbliche Nadeln (aus Methanol). F: 140°. Leicht löslich in Alkohol.

3. ***4-Phenyl-Δ^2-pyrazolin*** $C_9H_{10}N_2$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot HC\text{——}CH\\ H_2C\cdot NH\cdot N\end{array}$. Zur Konstitution vgl. SJOLLEMA, *A.* **279**, 254; KNORR, *B.* **28**, 688; *J. pr.* [2] **53**, 127. — *B.* Beim Kochen von 4-Phenyl-pyrazolin-dicarbonsäure-(3.5)-diäthylester (Syst. No. 3670) mit konz. Salzsäure (BUCHNER, DESSAUER, *B.* **26**, 261; B., PERKEL, *B.* **36**, 3777). — Öl. — Oxydiert sich an der Luft zu 4-Phenyl-pyrazol (S. 182) (B., PE.). Auch beim Eintragen der äther. Lösung in ein auf 230—240° erhitztes Gefäß im Kohlendioxydstrom (B., PE.) oder beim Behandeln des Hydrochlorids mit Brom in Gegenwart von Wasser (B., D.) entsteht 4-Phenyl-pyrazol. Die wäßr. Lösung des Hydrochlorids färbt Holzpapier intensiv gelb (B., PE.). — $C_9H_{10}N_2 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 162° (geringe Zers.); sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther (B., D.). — $C_9H_{10}N_2 + HCl + AuCl_3$. Unbeständiger, gelber Niederschlag. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (B., PE.). — $2C_9H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelber Niederschlag. F: 116—117°; unbeständig (B., PE.). — Oxalat $2C_9H_{10}N_2 + C_2H_2O_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 120° (B., PE.).

4. ***N.N'-Benzenyl-äthylendiamin, 2-Phenyl-Δ^2-imidazolin*** $C_9H_{10}N_2$ = $\begin{array}{l}H_2C\text{—}N\\ H_2C\cdot NH\end{array}\!\!>C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Dibenzoyl-äthylendiamin (Bd. IX, S. 262) im Chlorwasserstoffstrom (A. W. HOFMANN, *B.* **21**, 2335). Beim Erhitzen von Thiobenzamid mit Äthylendiamin-hydrat (FORSSEL, *B.* **25**, 2135). — Vierseitige Prismen (aus Benzol). F: 101° (H.; F.). Schwer löslich in Wasser und Ligroin (F.), sehr leicht in Alkohol und Äther, etwas schwerer in Benzol (H.). Stark basisch (F.). — Geht beim Behandeln mit Natriumnitrit und Essigsäure in 1-Nitroso-2-phenyl-Δ^2-imidazolin (s. u.) über (F.). — $C_9H_{10}N_2 + HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, durch Äther fällbar (F.). — $C_9H_{10}N_2 + HNO_3$. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (F.). — $2C_9H_{10}N_2 + H_2SO_4$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (F.). — $C_9H_{10}N_2 + HCl + AuCl_3$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in Wasser (H.). — $C_9H_{10}N_2 + HCl + HgCl_2$. Nadeln. F: 192—195° (F.). — $2C_9H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. F: 200° (F.). Schwer löslich in Wasser (H.). — Pikrat $C_9H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 233° (F.).

1-Benzoyl-2-phenyl-Δ^2-imidazolin $C_{16}H_{14}ON_2$ = $\begin{array}{l}H_2C\text{————}N\\ H_2C\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\end{array}\!\!>C\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Benzenyl-äthylendiamin und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge (FORSSEL, *B.* **25**, 2136). — Leicht löslich in kaltem Alkohol, in Chloroform und Benzol, unlöslich in kaltem Ligroin.

1-Nitroso-2-phenyl-Δ^2-imidazolin $C_9H_9ON_3$ = $\begin{array}{l}H_2C\text{——}N\\ H_2C\cdot N(NO)\end{array}\!\!>C\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Kaliumnitrit auf N.N'-Benzenyl-äthylendamin in Essigsäure (FORSSEL, *B.* **25**, 2136). — Nadeln (aus Alkohol). F: 66—67°.

5. ***1-Methyl-3.4-dihydro-phthalazin*** $C_9H_{10}N_2 = C_6H_4\langle{}^{CH_2—NH}_{C(CH_3):N}$.

1.3-Dimethyl-3.4-dihydro-phthalazin $C_{10}H_{12}N_2 = C_6H_4\langle{}^{CH_2—N\cdot CH_3}_{C(CH_3):N}$. *B.* Bei der Destillation von 1-Methyl-phthalazin-jodmethylat-(3) (S. 183) in verd. Kalilauge mit Wasserdampf, neben 1.3-Dimethyl-phthalazon-(4) (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* **30**, 3031). — $C_{10}H_{12}N_2$ + HCl. Flache Nadeln oder Würfel (aus Alkohol + Äther). F: 245°. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $2C_{10}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Orangegelbe Krystallkörner. Zersetzt sich bei 230°. — Pikrat $C_{10}H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Nadeln. F: 120° (Zers.).

6. ***2-Methyl-3.4-dihydro-chinazolin*** $C_9H_{10}N_2 = C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot NH}_{N{=\!=}C\cdot CH_3}$. *B.* Bei der Destillation von N-[2-Amino-benzyl]-acetamid (Bd. XIII, S. 169) (GABRIEL, JANSEN, *B.* **23**, 2812); man erhitzt auf 240° und destilliert den Rückstand im Vakuum (G., *B.* **36**, 810). Die von BISCHLER, *B.* **26**, 1893, 1894 aus 2-Acetamino-benzylamin (Bd. XIII, S. 169) durch wiederholtes Eindampfen mit konz. Salzsäure oder durch Erhitzen mit Zinkchlorid auf 200° erhaltene Verbindung war wahrscheinlich unreines 2-Methyl-dihydro-chinazolin. — Gelbliches, schwach fluorescierendes Öl, das lackartig erhärtet. Löslich in Wasser; schmeckt stark bitter (G., J.). — Wird durch Natriumferricyanid in verd. Kalilauge zu 2-Methyl-chinazolin (S. 183) oxydiert (G.). Die Reduktion mit Natriumamalgam in Wasser führt zu 2-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin (S. 109) (G.). Liefert mit Methyljodid ein Jodmethylat, das beim Behandeln mit Kalilauge in 2.3-Dimethyl-3.4-dihydro-chinazolin (s. u.) übergeführt wird (G., J., *B.* **24**, 3094, 3096). — $C_9H_{10}N_2$ + HCl. Prismen (aus Methanol). Schmilzt noch nicht bei 250°; leicht löslich in Wasser (G., J., *B.* **23**, 2812). — $2C_9H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Gelbliche Nadeln (G., J., *B.* **23**, 2813). — Pikrat $C_9H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Alkohol). Beginnt bei ca. 175° zu sintern, schmilzt bei 185° bis 187° (G.).

2.3-Dimethyl-3.4-dihydro-chinazolin $C_{10}H_{12}N_2 = C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot N\cdot CH_3}_{N{=\!=}C\cdot CH_3}$. *B.* Man behandelt 2-Methyl-3.4-dihydro-chinazolin mit Methyljodid und zersetzt das entstandene Jodmethylat mit Kalilauge (GABRIEL, JANSEN, *B.* **24**, 3096). Beim Kochen von N-Methyl-N-[2-amino-benzyl]-acetamid (Bd. XIII, S. 169) (G., J.). — Nadeln (aus Äther). F: 75—77°. Kp: 300—305°. Löslich in Wasser. Schmeckt bitter.

3-Phenyl-2-methyl-3.4-dihydro-chinazolin $C_{15}H_{14}N_2 = C_6H_4\langle{}^{CH_2\cdot N\cdot C_6H_5}_{N{=\!=}C\cdot CH_3}$. *B.* Beim Behandeln von N-[2-Nitro-benzyl]-acetanilid (Bd. XII, S. 1081) in alkoh. Lösung mit Zinn + Salzsäure (PAAL, KRECKE, *B.* **23**, 2638; **24**, 3051; vgl. WIDMAN, *J. pr.* [2] **47**, 346, 351). Bei der Destillation von [2-Acetamino-benzyl]-anilin (Bd. XIII, S. 169) (P., KR., *B.* **24**, 3054). Beim Kochen von N-[2-Amino-benzyl]-acetanilid (Bd. XIII, S. 169) mit wäßrig-alkoholischer Salzsäure (W., *J. pr.* [2] **47**, 360). — Nadeln (aus Benzol). F: 80—82° (P., KR., *B.* **24**, 3054). Kp: 345—346° (P., KR., *B.* **23**, 2639). Unlöslich in Wasser, mäßig löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Benzol (P., KR., *B.* **23**, 2639). — Die freie Base ist ziemlich veränderlich; beim Kochen mit Ligroin tritt teilweise Zersetzung ein (W.). Beim Erhitzen in alkal. Suspension mit Kaliumpermanganat erfolgt Oxydation zu 3-Phenyl-2-methyl-chinazolon-(4) (Syst. No. 3568) und 3-Phenyl-chinazolon-(4)-carbonsäure-(2), die beim Aufbewahren oder Umkrystallisieren unter Kohlendioxyd-Abspaltung in 3-Phenyl-chinazolon-(4) (Syst. No. 3568) übergeht (P., KR., *B.* **24**, 3055). Die Reduktion in heißer alkoholischer Lösung mit viel überschüssigem Natrium führt zu 3-Phenyl-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin (S. 109) (P., KR., *B.* **24**, 3057). — $C_{15}H_{14}N_2 + HCl + 2H_2O$. Rhomboeder. F: 256—257° (P., KR., *B.* **23**, 2638), 263° (W.). Ziemlich schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser und Alkohol (P., KR., *B.* **23**, 2638). — $C_{15}H_{14}N_2 + H_2SO_4 + H_2O$. Prismen (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 78°, wasserfrei bei 201°; leicht löslich in Wasser (P., KR., *B.* **24**, 3055). — $C_{15}H_{14}N_2 + HCl + SnCl_2$ (P., KR., *B.* **24**, 3055). Nadeln (aus Alkohol). F: 122° (P., KR., *B.* **23**, 2638), 122—123° (W.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol (P., KR., *B.* **23**, 2638). — $2C_{15}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Zersetzt sich bei 223°; schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol (P., KR., *B.* **23**, 2639).

3-[4-Brom-phenyl]-2-methyl-3.4-dihydro-chinazolin $C_{15}H_{13}N_2Br$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot N\cdot C_6H_4Br}{N{=\!=}C\cdot CH_3}$. *B.* Beim Kochen von N-[2-Amino-benzyl]-N-acetyl-4-brom-anilin (Bd. XIII, S. 170) mit alkoh. Salzsäure (WIDMAN, *J. pr.* [2] **47**, 362). — Nadeln. Leicht löslich in Alkohol. Veränderlich. — $C_{15}H_{13}N_2Br + HCl$ (bei 100°). Krystalle. Beständig.

3-p-Tolyl-2-methyl-3.4-dihydro-chinazolin $C_{16}H_{16}N_2$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CH_3}{N{=\!=}C\cdot CH_3}$. *B.* Beim Kochen von N-[2-Amino-benzyl]-[acet-p-toluidid] (Bd. XIII, S. 170) mit konz. Salzsäure und Alkohol (W., *J. pr.* [2] **47**, 361). Bei der Destillation von [2-Acetamino-benzyl]-p-toluidin (Bd. XIII, S. 169) (W., *J. pr.* [2] **47**, 365). — Tafeln (aus Chloroform). F: 104—106°.

3-[4-Nitro-phenyl]-6-nitro-2-methyl-3.4-dihydro-chinazolin $C_{15}H_{12}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhält das acetylschwefelsaure und sulfoessigsaure Salz bei kurzem Kochen von N-[5-Nitro-2-amino-benzyl]-4-nitro-anilin (Bd. XIII, S. 173) mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure (STILLICH, *B.* **36**, 3118; **38**, 1241). — Rotgelbe Tafeln (aus Aceton). Löslich in kaltem Chloroform, in heißem Alkohol, Essigester und Benzol, sehr schwer löslich in Äther (ST., *B.* **36**, 3119). — Beim Kochen der Base mit sehr verd. Mineralsäuren oder der Salze mit Wasser entsteht 3-[4-Nitro-phenyl]-6-nitro-2-oxy-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin (Syst. No. 3508) (ST., *B.* **36**, 3117). — $C_{15}H_{12}O_4N_4 + HCl$. Krystalle. Zersetzt sich gegen 300° (ST., *B.* **36**, 3120). — $C_{15}H_{12}O_4N_4 + H_2SO_4$. Kugelige Aggregate. Zersetzt sich bei 265—267°; leicht löslich in Eisessig (ST., *B.* **36**, 3120). — $C_{15}H_{12}O_4N_4 + HNO_3$. Blättchen. Zersetzt sich bei 178° (ST., *B.* **36**, 3120). — Salz der Äthylschwefelsäure $C_{15}H_{12}O_4N_4 + C_2H_5\cdot O\cdot SO_2\cdot OH$. Blaßgelbe Prismen. Zersetzt sich bei 257—259° (ST., *B.* **38**, 1242). — Salz der Acetylschwefelsäure $C_{15}H_{12}O_4N_4 + CH_3\cdot CO\cdot O\cdot SO_3H$. Zur Konstitution vgl. STILLICH, *B.* **38**, 1241. Blättchen (aus Acetanhydrid). Zersetzt sich bei 214° (ST., *B.* **36**, 3119). Geht beim Kochen mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid in das Salz der Sulfoessigsäure (s. u.) über (ST., *B.* **36**, 3115). Wird durch verd. Alkali unter Bildung von Essigsäure und Schwefelsäure zersetzt (ST., *B.* **36**, 3116; **38**, 1241). — Salz der Sulfoessigsäure $C_{15}H_{12}O_4N_4 + HO_3S\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Gelbliche, sehr hygroskopische Prismen (aus Essigsäureanhydrid). Zersetzt sich bei 268°; leicht löslich in Eisessig und Essigsäureanhydrid ohne Dissoziation; unlöslich in den üblichen wasserfreien Lösungsmitteln (ST., *B.* **36**, 3118). Spaltet beim Behandeln mit verd. Ammoniak Sulfoessigsäure ab (ST., *B.* **38**, 1243).

7. ***6-Methyl-3.4-dihydro-chinazolin*** $C_9H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel.

3-p-Tolyl-6-methyl-3.4-dihydro-chinazolin $C_{16}H_{16}N_2$ = $CH_3\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CH_3}{N{=\!=}CH}$. *B.* Beim Erhitzen von [6-Amino-3-methyl-benzyl]-p-toluidin (Bd. XIII, S. 185) mit Orthoameisensäure-äthylester am Rückflußkühler (v. WALTHER, BAMBERG, *J. pr.* [2] **73**, 209). — Blättchen (aus Alkohol). F: 158°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Ligroin und Petroläther, unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium + absol. Alkohol 3-p-Tolyl-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin (S. 110). — $C_{16}H_{16}N_2 + 2Br$. *B.* Bei Einw. von 2 Atomen Brom auf die Base in absol. Alkohol (v. W., B., *J. pr.* [2] **73**, 213). Rote Nadeln (aus Alkohol). Die rötliche alkoholische Lösung wird durch schweflige Säure entfärbt; aus dieser Lösung wird durch Alkali die freie Base wieder ausgefällt. — $C_{16}H_{16}N_2 + HCl + 3H_2O$. Nadeln. F (wasserfrei): 212°. — $C_{16}H_{16}N_2 + HI + 2I$. *B.* Bei Einw. von Jod auf die Base in Alkohol (v. W., B., *J. pr.* [2] **73**, 213). Rötliche Krystalle (aus Alkohol). Die Lösung wird durch schweflige Säure entfärbt; aus der entfärbten Lösung scheidet Alkali die freie Base aus. — Sulfat. Nadeln. F: 132°. — Nitrat. Gelbliche Nadeln. F: 95°; zersetzt sich bei 170°. — $2C_{16}H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbliche, zu Büscheln vereinigte Nadeln. F: 202°. — Pikrat $C_{16}H_{16}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 201°.

8. ***8-Methyl-3.4-dihydro-chinazolin*** $C_9H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 2.4-Dichlor-8-methyl-chinazolin (S. 184) mit Jodwasserstoff-Eisessig (JÜRGENS, *B.* **40**, 4414). — Prismen (aus Ligroin). F: 112°. Sehr leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln außer in Ligroin. — $2C_9H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle.

9. ***5.6-Dimethyl-indazol*** $C_9H_{10}N_2$, Formel I bezw. II.

4-Nitro-5.6-dimethyl-indazol $C_9H_9O_2N_3$, Formel III bezw. IV. *B.* Durch Eintragen von diazotiertem 3-Nitro-2.4.5-trimethyl-anilin (Bd. XII, S. 1158) in siedenden Eisessig

I. II. III. IV.

(NOELTING, *B.* **37**, 2596). — Blättchen (aus Ligroin + Benzol). F: 204°. Leicht löslich in Aceton und Eisessig. Ziemlich leicht löslich in heißem Benzol. Die alkal. Lösung ist dunkelgelb.

7-Nitro-5.6-dimethyl-indazol $C_9H_9O_2N_3$, Formel V bezw. VI. *B.* Durch Verkochen von diazotiertem 6-Nitro-2.4.5-trimethyl-anilin (Bd. XII, S. 1158) in verd. Schwefelsäure (NOELTING, *B.* **37**, 2595). — Blaßgelbe Nadeln. F: 180,5—181,5°. Löslich in Kalilauge mit orangeroter Farbe.

V. VI.

4.7-Dinitro-5.6-dimethyl-indazol $C_9H_8O_4N_4$, Formel VII bezw. VIII. *B.* Man diazotiert 3.6-Dinitro-2.4.5-trimethyl-anilin (Bd. XII, S. 1158) in Eisessig + Schwefelsäure und läßt die Diazoniumsalz-Lösung in siedende verdünnte Schwefelsäure fließen (NOELTING, *B.* **37**, 2597). — Grünliche Nadeln (aus Anisol). F: 221—222°. Löslich bei Siedehitze in Alkohol, Anisol und essigsäurehaltigem Wasser. Die Lösung in Alkali ist orange.

VII. VIII.

10. ***5.7-Dimethyl-indazol*** $C_9H_{10}N_2$, Formel IX bezw. X. *B.* Durch Diazotieren von Mesidin (Bd. XII, S. 1160) in verd. Salzsäure und Zersetzen der Diazoniumsalz-Lösung mit Natronlauge unter Kühlung (BAMBERGER, *A.* **305**, 308, 310). Durch Behandeln von 3-Amino-5.7-dimethyl-indazol (Syst. No. 3567) mit Natrium + absol. Alkohol bei Siedehitze (B., *A.* **305**, 324). — Nadeln (aus Benzol-Ligroin). F: 133—134°. Sehr schwer löslich in kaltem, schwer in heißem Wasser und in Ligroin, sehr leicht in Alkohol, Benzol und in verd. Salzsäure. Die wäßr. Lösung gibt mit Quecksilberchlorid und mit Silbernitrat Niederschläge, die in heißem Wasser löslich sind.

IX. X.

1-Acetyl-5.7-dimethyl-indazol $C_{11}H_{12}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_2{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{N(CO\cdot CH_3)}}{>}N$. Die Verbindung dieser Konstitution (F: 72°) ist von v. AUWERS, ERNECKE, WOLTER, *A.* **478** [1930], 156, 166 dargestellt worden. Die von BAMBERGER, WEILER, *J. pr.* [2] **58**, 348 als 1-Acetyl-5.7-dimethyl-indazol beschriebene Verbindung (F: 166,5—168°) ist auf Grund der Arbeiten von BISCHLER, *B.* **26**, 1901; MEISENHEIMER, DIEDRICH, *B.* **57** [1924], 1717 und v. AUWERS, *B.* **57**, 1723 mit nebenstehender Formel (Syst. No. 4492) eingeordnet.

2-Acetyl-5.7-dimethyl-indazol $C_{11}H_{12}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_2{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH}{N}}{>}N\cdot CO\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, ERNECKE, WOLTER, *A.* **478** [1930], 156. — *B.* Beim Kochen von 5.7-Dimethyl-indazol mit Essigsäureanhydrid (BAMBERGER, *A.* **305**, 311). — Nadeln (aus Alkohol). F: 116—117°; schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, sehr leicht in Petroläther; die heiße wäßr. Lösung verbreitet einen intensiven süßen Geruch (B.). Wird durch Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge leicht verseift (B.).

3-Chlor-5.7-dimethyl-indazol $C_9H_9N_2Cl = (CH_3)_2C_6H_2{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl}{NH}}{>}N$ bezw. $(CH_3)_2C_6H_2{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CCl}{N}}{>}NH$. *B.* Beim Kochen von 5.7-Dimethyl-indazol-diazohydroxyd-(3) (Syst. No. 3567) mit konz. Salzsäure (BAMBERGER, *A.* **305**, 332). — Wollige Nadeln. F: 174°. Mit Wasserdampf flüchtig. Sublimierbar. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser. Wird durch Natronlauge gelöst und durch Essigsäure gefällt.

4(oder 6)-Nitro-5.7-dimethyl-indazol $C_9H_9O_2N_3$, Formel I bezw. II oder III bezw. IV. *B.* Man diazotiert 3-Nitro-2.4.6-trimethyl-anilin (Bd. XII, S. 1162) in Eisessig und läßt die Flüssigkeit bei Zimmertemperatur stehen (NOELTING, *B.* 37, 2594). — F: 180—181°.

I. II. III. IV.

4.6 - Dinitro - 5.7 - dimethyl - indazol $C_9H_8O_4N_4$, Formel V bezw. VI. *B.* Aus 3.5-Dinitro-2.4.6-trimethyl-anilin (Bd. XII, S. 1163) durch Behandeln in konz. Schwefelsäure mit Nitrosylsulfat und Erhitzen der mit Harnstoff versetzten und verdünnten Lösung zum Sieden oder durch Diazotierung in Eisessig und Verkochen (NOELTING, *B.* 37, 2595). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 247°.

V. VI.

11. ***2-Äthyl-benzimidazol*** $C_9H_{10}N_2 = C_6H_4<{N \atop NH}>C\cdot C_2H_5$. *B.* Aus o-Phenylendiamin beim Behandeln mit Propionaldehyd in verd. Essigsäure (HINSBERG, FUNCKE, *B.* 27, 2189, 2190) oder beim Erhitzen mit Propionsäure (WUNDT, *B.* 11, 829). Beim Behandeln von Propionsäure-[2-nitro-anilid] (Bd. XII, S. 692) mit Zinn + Eisessig (SMITH, *Am.* 6, 173). — Blättchen (aus Wasser), Nadeln (aus Benzol). F: 177—178° (H., F.). Mit Wasserdampf flüchtig (W.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (W.), leicht in Benzol und heißem Wasser (SM.). — $C_9H_{10}N_2 + HCl$. Krystalle (SM.). Sehr leicht löslich in Wasser (W.). — $2C_9H_{10}N_2 + H_2Cr_2O_7$ (SM). — $C_9H_{10}N_2 + HgCl_2$. Nadeln (SM.). — $2C_9H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle (SM.). — $2C_9H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Rotgelbe Krystalle (aus Wasser oder verd. Salzsäure) (W.). — Pikrat $C_9H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser (W.).

1-Propyl-2-äthyl-benzimidazol $C_{12}H_{16}N_2 = C_6H_4<{N \atop N(CH_2\cdot C_2H_5)}>C\cdot C_2H_5$. *B.* Neben 2-Äthyl-benzimidazol bei der Einw. von Propionaldehyd auf o-Phenylendiamin in verd. Essigsäure (HINSBERG, FUNCKE, *B.* 27, 2189). — Hellgelbes Öl von stechend bitterem Geschmack. Kp_{738}: 304,5°; $D_4^{20,6}$: 1,0341; $n_\alpha^{20,6}$: 1,5571; $n_D^{20,6}$: 1,5625; $n_\gamma^{20,6}$: 1,5897 (BRÜHL, *Ph. Ch.* 22, 387, 390). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in Wasser (H., F.). — $C_{12}H_{16}N_2 + HI + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F: 128—129°; schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser und in Alkohol (H., F.).

Bz.Bz-Dibrom-2-äthyl-benzimidazol $C_9H_8N_2Br_2 = C_6H_2Br_2<{N \atop NH}>C\cdot C_2H_5$. *B.* Neben Bz.Bz.Bz-Tribrom-2-äthyl-benzimidazol beim Behandeln von 2-Äthyl-benzimidazol mit Bromwasser (SMITH, *Am.* 6, 175). — Krystalle (aus Alkohol). F: 224—226°. Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in verd. Alkohol, in Äther, Benzol und konz. Natronlauge. — $C_9H_8N_2Br_2 + HCl + H_2O$. Nadeln. — $C_9H_8N_2Br_2 + HNO_3$. Krystalle. — $2C_9H_8N_2Br_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle.

Bz.Bz.Bz-Tribrom-2-äthyl-benzimidazol $C_9H_7N_2Br_3 = C_6HBr_3<{N \atop NH}>C\cdot C_2H_5$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Blaßgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 257—262°; schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol und heißem Wasser (SMITH, *Am.* 6, 177). — $C_9H_7N_2Br_3 + HCl + 2H_2O$. Krystalle.

12. ***N.N'-Äthenyl-vic.-o-toluylendiamin, 2.4(bezw. 2.7)-Dimethyl-benzimidazol*** $C_9H_{10}N_2$, Formel VII bezw. VIII.

VII. VIII. IX. X.

5.6.7(bezw. 4.5.6)-Trichlor-2.4(bezw. 2.7)-dimethyl-benzimidazol $C_9H_7N_2Cl_3$, Formel IX bezw. X. *B.* Bei 40—50-stdg. Kochen von 4.5.6-Trichlor-2.3-diamino-toluol (Bd. XIII, S. 123) mit Eisessig (SEELIG, *A.* 237, 145). — Nadeln (aus Alkohol). F: 300—310°.

6(bezw. 5)-Brom-2.4(bezw. 2.7)-dimethyl-benzimidazol $C_9H_9N_2Br$, Formel I bezw. II. *B.* Bei der Reduktion von 5-Brom-3-nitro-2-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 850) mit Zinn + Salzsäure (NIEMENTOWSKI, *B.* **25**, 871). — Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol). F: 244—246° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Aceton, leichter in Amylalkohol, fast unlöslich in Benzol. — $C_9H_9N_2Br + HCl + H_2O$. Hellgelbe Schuppen (aus Alkohol), farblose Nadeln (aus Wasser). — $C_9H_9N_2Br + HNO_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 217—219° (Zers.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

I. (CH₃, Br)C_6H_2<N—NH>C·CH₃   II. (CH₃, Br)C_6H_2<NH—N>C·CH₃

13. ***N.N'-Äthenyl-asymm.-o-toluylendiamin, 2.5(bezw. 2.6)-Dimethyl-benzimidazol*** $C_9H_{10}N_2$, Formel III bezw. IV. *B.* Aus 3-Nitro-4-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 1002) beim Behandeln mit Zinn + Salzsäure (HOBRECKER, *B.* **5**, 920; NIEMENTOWSKI, *B.* **25**, 861) oder mit Eisenspänen in Eisessig in der Wärme (BOESSNECK, *B.* **19**, 1757). Aus 3.4-Diamino-toluol (Bd. XIII, S. 148) bei der Einw. von Acetaldehyd in stark verdünnter Essigsäure, neben 1-Äthyl-2.6-dimethyl-benzimidazol (HINSBERG, *B.* **20**, 1589), beim Kochen mit Eisessig (LADENBURG, *B.* **8**, 677), beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (NOELTING, WITT, *B.* **17**, 81) oder beim Behandeln mit Acetylchlorid ohne Kühlung (BISTRZYCKI, CYBULSKI, *B.* **24**, 633). Aus salzsaurem 3.4-Diamino-toluol beim Erhitzen mit Essigsäureäthylester im Rohr auf 225° in geringer Menge oder, als ausschließliches Produkt, beim Erhitzen mit Acetamid im Rohr auf 180° (NIE., *B.* **30**, 3064, 3070). Aus 3-Amino-4-acetamino-toluol (Bd. XIII, S. 157) bei der Destillation (BOE., *B.* **19**, 1758) oder beim Erhitzen über 150° (BANKIEWICZ, *B.* **22**, 1400). Bei der Destillation von 3.4-Bis-acetamino-toluol (Bd. XIII, S. 157) (BI., ULFFERS, *B.* **23**, 1878). Beim Erhitzen von β-[2-Amino-4-methyl-phenylimino]-buttersäure-äthylester(?) (Bd. XIII, S. 761) auf 107—120° (LA., RÜGHEIMER, *B.* **12**, 954; WITT, *B.* **19**, 2977). Beim Erhitzen der Hydrochloride von 1.2.5-Trimethyl-benzimidazol oder von 1.2.6-Trimethyl-benzimidazol (O. FISCHER, RIGAUD, *B.* **35**, 1259), von 1-Äthyl-2.5-dimethyl-benzimidazol oder von 1-Äthyl-2.6-dimethyl-benzimidazol (FI., RI., *B.* **34**, 4209) zum Sieden. Beim Erhitzen von 1-Oxy-2.6-dimethyl-benzimidazol (S. 162) mit Zinkstaub auf 270° (BAN., *B.* **22**, 1399).

III. CH₃·C_6H_3<N—NH>C·CH₃   IV. CH₃·C_6H_3<NH—N>C·CH₃

Tafeln (aus Wasser). F: 203° (HOBRECKER, *B.* **5**, 921; NIEMENTOWSKI, *B.* **25**, 862), 203° (korr.) (FISCHER, RIGAUD, *B.* **34**, 4209). Kp: 350° (NOELTING, WITT, *B.* **17**, 81). Schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther (Ho.), löslich in siedendem Benzol und Toluol (W., *B.* **19**, 2978). Unlöslich in wäßr. Alkali (BAMBERGER, LORENZEN, *A.* **273**, 282). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Wasser bei 100° 2-Methyl-benzimidazol-carbonsäure-5(bezw. 6) (Syst. No. 3646) (BA., BERLÉ, *A.* **273**, 324). Wird in essigsäurehaltiger Lösung durch Chlorkalk in 1-Chlor-2.5(oder 2.6)-dimethyl-benzimidazol übergeführt; läßt man viel überschüssigen Chlorkalk in Gegenwart von Salzsäure bei Siedehitze einwirken, so erhält man 4.6.7(bezw. 4.5.7)-Trichlor-2.5(bezw. 2.6)-dimethyl-benzimidazol (BA., LO., *A.* **273**, 289, 296). Die Einw. von Brom in Eisessig oder Schwefelkohlenstoff (NIE., *B.* **25**, 864) oder in Chloroform (BA., BE., *A.* **273**, 371) führt zu 4(bezw. 7)-Brom-2.5(bezw. 2.6)-dimethyl-benzimidazol oder 6(bezw. 5)-Brom-2.5(bezw. 2.6)-dimethyl-benzimidazol (S. 164). Beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,52) erhält man 6(bezw. 5)-Nitro-2.5(bezw. 2.6)-dimethyl-benzimidazol (NIE., *B.* **19**, 723; FI., HESS, *B.* **36**, 3972; vgl. LA., *B.* **8**, 677). — Durch Einw. von Methyljodid in Methanol bei Zimmertemperatur entsteht ein Gemisch von 1.2.5-Trimethyl-benzimidazol, 1.2.6-Trimethyl-benzimidazol und 1.2.3.5-Tetramethyl-benzimidazoliumjodid (FI., RÖMER, *J. pr.* [2] **73**, 424; vgl. NIE., *B.* **20**, 1886; BA., LO., *A.* **273**, 283). Beim Erhitzen mit Benzaldehyd auf 200° entsteht 5(bezw. 6)-Methyl-2-styryl-benzimidazol (S. 263) (BA., BE., *A.* **273**, 315). Erhitzen mit Phthalsäure-anhydrid auf 200° führt zu 5(bezw. 6)-Methyl-2-[1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-benzimidazol (Syst. No. 3600) (BA., BE.). — $NaC_9H_9N_2$. Nadeln. Wird durch Wasser zu 2.5(bezw. 2.6)-Dimethyl-benzimidazol und Natronlauge zersetzt (BA., LO.). — $AgC_9H_9N_2$ (bei 100°) (BA., LO.). — $C_9H_{10}N_2 + HNO_3$. Nadeln (aus Wasser) (LA.). — $2C_9H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus verd. Salzsäure) (Ho.).

2.5-Dimethyl-benzimidazol-3-oxyd $C_9H_{10}ON_2$, Formel V. Vgl. 1-Oxy-2.6-dimethyl-benzimidazol, S. 162.

V. CH₃·C_6H_3<N(:O)—NH>C·CH₃   VI. CH₃·C_6H_3<N—N(CH₃)>C·CH₃

1.2.5-Trimethyl-benzimidazol $C_{10}H_{12}N_2$, Formel VI. *B.* Bei der Reduktion von 3-Nitro-4-[acetylmethylamino]-toluol (Bd. XII, S. 1002) mit Zinn + konz. Salzsäure, neben

1.2.5-Trimethyl-benzimidazol-3(bezw. 2.3)-oxyd (NIEMENTOWSKI, *B.* **20**, 1878). Beim Kochen von 3-Amino-4-methylamino-toluol (Bd. XIII, S. 153) mit Essigsäureanhydrid (O. FISCHER, *B.* **26**, 196) oder von salzsaurem 3-Amino-4-methylamino-toluol mit Eisessig und Natriumacetat (BAMBERGER, WULZ, *B.* **24**, 2083). Beim Kochen von 3-Amino-4-dimethylamino-toluol (Bd. XIII, S. 154) mit Essigsäureanhydrid, neben etwas 4-Dimethylamino-3-acetamino-toluol (PINNOW, *B.* **28**, 3042). Aus 2.5(bezw. 2.6)-Dimethyl-benzimidazol durch Stehenlassen mit Methyljodid in Methanol bei Zimmertemperatur, neben 1.2.6-Trimethyl-benzimidazol und 1.2.3.5-Tetramethyl-benzimidazoliumjodid (F., RÖMER, *J. pr.* [2] **73**, 424) oder beim Erhitzen mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf 120—130°, neben 1.2.3.5-Tetramethyl-benzimidazoliumjodid (BA., LORENZEN, *A.* **273**, 283). Aus 1.2.5-Trimethyl-benzimidazol-3(bezw. 2.3)-oxyd bei der Destillation mit Zinkstaub oder Natronkalk oder beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 100° (N., *B.* **20**, 1882). — Blättchen oder Nadeln (N.), Prismen (aus Wasser oder Ligroin) (BA., W.). Bildet mit Wasser ein Hydrat, das gegen 100° schmilzt; die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 140° (F., RIGAUD, *B.* **35**, 1260), 142° (N.; F., *B.* **26**, 196). Sublimiert in Würfeln; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Petroläther und in siedendem Wasser; wird durch konz. Salzsäure bei mehrstündigem Erhitzen auf 250° nicht zersetzt (N.). — $C_{10}H_{12}N_2 + HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (N.). — $C_{10}H_{12}N_2 + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 130° bis 131° (F., RI.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 199—200° (F., RI.). — $2C_{10}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Tafeln (aus verd. Salzsäure). F: 251° (F., RI.; vgl. N.). — Pikrat. Gelbe Prismen. F: 259—260°. Viel schwerer löslich in verd. Alkohol als das Pikrat des 1.2.6-Trimethyl-benzimidazols (F., RI.).

1.2.6-Trimethyl-benzimidazol $C_{10}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-3-methylamino-toluol (Bd. XII, S. 876) mit Zinn + Salzsäure und Kochen der entstandenen öligen Base mit Eisessig (O. FISCHER, RIGAUD, *B.* **35**, 1260). Neben 1.2.5-Trimethyl-benzimidazol und 1.2.3.5-Tetramethyl-benzimidazoliumjodid beim Stehenlassen von 2.5(bezw. 2.6)-Dimethyl-benzimidazol mit Methyljodid in Methanol bei Zimmertemperatur (F., RÖMER, *J. pr.* [2] **73**, 426). — Prismen (aus Ligroin). F: 122—123° (F., RI.). — $C_{10}H_{12}N_2 + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Spieße (aus verd. Salzsäure). F: 189—190° (F., RI.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 203—204° (F., RI.). — $2C_{10}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich gegen 259° (F., RI.). — Pikrat. Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 232—233°; in absol. Alkohol viel schwerer löslich als in verdünntem (F., RI.).

$CH_3 \cdot C_6H_3 <^{N(CH_3)}_{N} > C \cdot CH_3$

1.2.5-Trimethyl-benzimidazol-3(bezw. 2.3)-oxyd $C_{10}H_{12}ON_2$, Formel I bezw. II. *B.* Neben 1.2.5-Trimethyl-benzimidazol bei der Reduktion von 3-Nitro-4-[acetylmethyl-

I. $CH_3 \cdot C_6H_3 <^{N(:O)}_{N(CH_3)} > C \cdot CH_3$ II. $CH_3 \cdot C_6H_3 <^{N - O}_{N(CH_3)} > C \cdot CH_3$

amino]-toluol (Bd. XII, S. 1002) mit Zinn + konz. Salzsäure (NIEMENTOWSKI, *B.* **20**, 1878, 1880). — Nadeln mit 2 H_2O (aus verd. Alkohol). F: 163°. Leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in siedendem Benzol und Petroläther, fast unlöslich in Äther. — Geht beim Erhitzen für sich, glatter bei der Destillation mit Zinkstaub oder Natronkalk oder beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Rohr auf 100° in 1.2.5-Trimethyl-benzimidazol über. Wird durch Kochen mit Zinn + konz. Salzsäure nicht verändert. Auch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 180° oder Kochen mit alkoh. Kalilauge bewirken keine Veränderung. — $C_{10}H_{12}ON_2 + HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $2C_{10}H_{12}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 105°). Gelbe Blätter. F: 220° (Zers.). Schwer löslich in siedendem Wasser, etwas leichter in siedendem Alkohol.

1.2.3.5-Tetramethyl-benzimidazoliumhydroxyd bezw. **2-Oxy-1.2.3.5-tetramethyl-benzimidazolin** $C_{11}H_{16}ON_2$, Formel III bezw. IV. Die Konstitution der Base entspricht der Formel IV, die der Salze der Formel III. — *B.* Durch Kochen von 3.4-Bis-methylamino-toluol

III. $CH_3 \cdot C_6H_3 <^{N(CH_3)(OH)}_{N(CH_3)} > C \cdot CH_3$ IV. $CH_3 \cdot C_6H_3 <^{N(CH_3)}_{N(CH_3)} > C(CH_3) \cdot OH$

(Bd. XIII, S. 153) mit Eisessig und etwas Essigsäureanhydrid (O. FISCHER, RIGAUD, *B.* **35**, 1264). Das Jodid entsteht durch Einw. von Methyljodid auf 2.5(bezw. 2.6)-Dimethyl-benzimidazol in Methanol bei Zimmertemperatur (F., RÖMER, *J. pr.* [2] **73**, 425) oder beim Erhitzen im Rohr auf 120—130° (NIEMENTOWSKI, *B.* **20**, 1886; BAMBERGER, LORENZEN, *A.* **273**, 283). Das Jodid entsteht auch aus 1.2.5- oder 1.2.6-Trimethyl-benzimidazol und Methyljodid in Methanol bei Zimmertemperatur (F., *J. pr.* [2] **75**, 93). Die freie Base erhält man beim Erhitzen des Jodids mit starker Kalilauge (N., *B.* **20**, 1887; vgl. F., RIGAUD, *B.* **35**, 1265 Anm.). — Die Base krystallisiert aus Wasser oder sehr verd. Alkohol in Tafeln vom Schmelz-

punkt 166—167°, aus Ligroin in Nadeln vom Schmelzpunkt 148—150°; sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt; wenig flüchtig mit überhitztem Wasserdampf (F., Rö.). Unlöslich in kaltem, löslich in heißem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, löslich in Petroläther (N.). Unlöslich in Alkalien (N.). Löslich in kalten Säuren; wird aus der sauren Lösung durch Ammoniak oder Alkali unverändert ausgefällt; läßt man die saure Lösung einige Zeit stehen oder erwärmt sie, so scheidet sich infolge Salzbildung auf Zusatz von Ammoniak nichts mehr ab; die verdünnte Lösung der Base in wäßr. Salzsäure bleibt auf Zusatz von Eisenchlorid klar, scheidet jedoch beim Erwärmen, besonders auf Zusatz von konz. Salzsäure, ein gelbes, krystallinisches Doppelsalz ab (F., Rö.). — Das Chlorid liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in wäßr. Lösung 1.3-Dimethyl-benzimidazolon-carbonsäure-(5) (Syst. No. 3696) und etwas 1.3.5-Trimethylbenzimidazolon (Syst. No. 3567) (PINNOW, SÄMANN, *B*. **32**, 2183). Die Base wird durch Kochen mit konzentrierter, wäßriger oder alkoholischer Kalilauge nicht verändert; erhitzt man mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge unter Druck auf 150°, so erhält man 3.4-Bismethylamino-toluol; dieses entsteht auch durch Reduktion der Base mit Natrium + Alkohol oder mit Zinkstaub in Alkalilauge und hydrolytische Spaltung des Reaktionsprodukts (F., Rö.). Durch Einw. von Natriumnitrit auf die Base in verd. Schwefelsäure bei 0° entsteht 3-[Acetylmethylamino]-4-methylnitrosamino-toluol (Bd. XIII, S. 162) (F., Rö.). — Chlorid $C_{11}H_{15}N_2\cdot Cl + 2H_2O$. Nadeln (aus Aceton oder Aceton + Alkohol). Das wasserhaltige Salz schmilzt teilweise bei 110°, erstarrt dann wieder und bräunt sich beim Erhitzen auf 267°; sehr leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Äther (PI., SÄ., *B*. **32**, 2182). — Jodid $C_{11}H_{15}N_2\cdot I$. Nadeln (aus Alkohol). F: 221°; leicht löslich in siedendem Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther und Benzol (N.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 147—148° (F., Rö.).

1-Äthyl-2.5-dimethyl-benzimidazol $C_{11}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B*. Beim Erhitzen von 3-Nitro-4-[acetyläthylamino]-toluol (Bd. XII, S. 1002) mit Zinkstaub und 50%iger Essigsäure (NIEMENTOWSKI, *B*. **20**, 1884). Beim Kochen von 3-Amino-4-äthylamino-toluol (Bd. XIII, S. 154) mit Eisessig (O. FISCHER, RIGAUD, *B*. **34**, 4208; vgl. F., *B*. **26**, 200). — Nadeln (aus Petroläther). F: 86—87°; sehr hygroskopisch; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser; löslich in verd. Schwefelsäure (F., R.). — Beim Erhitzen des salzsauren Salzes erhält man 2.5(bezw. 2.6)-Dimethyl-benzimidazol und Äthylchlorid (F., R.). — Hydrochlorid. Prismen (aus wenig Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich (F., R.). — Nitrat. F: 133°; leicht löslich (F., R.). — $C_{11}H_{14}N_2 + HCl + AuCl_3$ (bei 110°). Gelbe Büschel (aus verd. Salzsäure). F: 129—130° (F., R.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln. F: 149—150°; leicht löslich (F., R.). — $2C_{11}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Rötlichgelbe Prismen (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich bei 251° (F., R.). — Pikrat. Hellgelbe Prismen (aus viel siedendem Alkohol). F: 260—261°; sehr schwer löslich (F., R.).

$CH_3\cdot C_6H_3{<}^{N}_{N(C_2H_5)}{>}C\cdot CH_3$

1-Äthyl-2.6-dimethyl-benzimidazol $C_{11}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B*. Neben geringen Mengen 2.5(bezw. 2.6)-Dimethyl-benzimidazol bei der Einw. von Acetaldehyd auf 3.4-Diamino-toluol in stark verdünnter Essigsäure (HINSBERG, *B*. **20**, 1588). Beim Kochen von 4-Amino-3-äthylamino-toluol (Bd. XIII, S. 154) mit Eisessig (O. FISCHER, RIGAUD, *B*. **34**, 4208). Beim Erhitzen von 2.5(bezw. 2.6)-Dimethyl-benzimidazol mit Äthyljodid im Rohr auf 150°, neben geringen Mengen 1.3-Diäthyl-2.5-dimethyl-benzimidazoliumperjodid (HÜBNER, *A*. **210**, 351). — Krystalle mit 3 H_2O (aus sehr kaltem Wasser), die über Schwefelsäure das Wasser verlieren und dabei zuerst flüssig, dann wieder fest werden; die entwässerte Verbindung krystallisiert aus absol. Alkohol in Tafeln vom Schmelzpunkt 93° (korr.) (HÜ.). Krystallisiert aus Petroläther in Prismen vom Schmelzpunkt 93° (F., R.). Destilliert unzersetzt; wenig flüchtig mit Wasserdampf; schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol (F., R.). Beim Erhitzen des salzsauren Salzes erfolgt Zersetzung unter Bildung von 2.5(bezw. 2.6)-Dimethyl-benzimidazol und Äthylchlorid (F., R.). — $C_{11}H_{14}N_2 + HI + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 141,5—143,5°, wasserfrei bei 171°; ziemlich leicht löslich in siedendem, schwer in kaltem Wasser; wird durch Kalilauge nur schwer zersetzt (HÜ.). — $C_{11}H_{14}N_2 + HNO_3 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F (wasserfrei): 95°; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (HÜ.). — $C_{11}H_{14}N_2 + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 142—143° (F., R.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln. F: 190° (F., R.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 232—233°; ziemlich leicht löslich (F., R.).

$CH_3\cdot C_6H_3{<}^{N(C_2H_5)}_{N}{>}C\cdot CH_3$

3-Äthyl-1.2.5-trimethyl-benzimidazoliumhydroxyd $C_{12}H_{18}ON_2$, Formel I bezw. II. — Bromid $C_{12}H_{17}N_2\cdot Br$. *B*. Aus 1.2.5-Trimethyl-benzimidazol und Äthylbromid in Benzol

I. $CH_3\cdot C_6H_3{<}^{N(C_2H_5)(OH)}_{N(CH_3)}{>}C\cdot CH_3$ II. $CH_3\cdot C_6H_3{<}^{N(C_2H_5)}_{N(CH_3)(OH)}{>}C\cdot CH_3$

bei 100° (PINNOW, SÄMANN, *B*. **32**, 2187). Tafeln mit $^1/_2$ H_2O (aus Alkohol + Aceton).

F: 236—237°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Aceton, unlöslich in Äther. Wird von Kaliumpermanganat in wäßr. Lösung zu 1-Methyl-3-äthyl-benzimidazolon-carbonsäure-(5) (Syst. No. 3696) oxydiert.

1.3-Diäthyl-2.5-dimethyl-benzimidazoliumhydroxyd $C_{13}H_{20}ON_2$ = $CH_3\cdot C_6H_3<{N(C_2H_5)(OH) \atop N(C_2H_5)}>C\cdot CH_3$. *B.* Das Perjodid entsteht beim Erhitzen von 2.5(bezw. 2.6)-Dimethyl-benzimidazol mit Äthyljodid im Rohr auf 200—230° (HÜBNER, *A.* **210**, 376). — Jodid $C_{13}H_{19}N_2\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen des Perjodids mit Bleihydroxyd in Alkohol (H.). Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol. — $C_{13}H_{19}N_2\cdot I + 2I$. Rotbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 111°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in siedendem Alkohol, Äther, Benzol und siedendem Eisessig. — $2C_{13}H_{19}N_2\cdot Cl + 2HCl + PtCl_4$ (bei 135°). Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 218°.

1-p-Tolyl-2.5-dimethyl-benzimidazol $C_{16}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3-Amino-4-p-toluidino-toluol (Bd. XIII, S. 155) mit einem Gemisch von gleichen Teilen Eisessig und Essigsäureanhydrid (O. FISCHER, *B.* **26**, 187). — Nadeln (aus Ligroin). F: 94—95°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Ligroin. — $2C_{16}H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Gelbe Prismen.

$CH_3\cdot C_6H_3<{N \atop N(C_6H_4\cdot CH_3)}>C\cdot CH_3$

1-Benzyl-2.5 (oder 2.6)-dimethyl-benzimidazol $C_{16}H_{16}N_2$ = $CH_3\cdot C_6H_3<{N \atop N(CH_2\cdot C_6H_5)}>C\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2.5(bezw. 2.6)-Dimethyl-benzimidazol mit Benzylchlorid und Natriumäthylat in Alkohol (BAMBERGER, LORENZEN, *A.* **273**, 285). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 144°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Wasser, Äther und Ligroin. — $2C_{16}H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Tafeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Schwer löslich in Wasser.

1-[β.β.β-Trichlor-α-oxy-äthyl]-2.5 (oder 2.6)-dimethyl-benzimidazol $C_{11}H_{11}ON_2Cl_3$ = $CH_3\cdot C_6H_3<{N \atop N[CH(OH)\cdot CCl_3]}>C\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2.5(bezw. 2.6)-Dimethyl-benzimidazol mit Chloral im Rohr auf 100° (BAMBERGER, BERLÉ, *A.* **273**, 368). — Nadeln mit $^1/_2$ oder 1 H_2O (aus Benzol oder Äther). Sintert gegen 110° und zersetzt sich allmählich bei stärkerem Erhitzen. Sehr schwer löslich in Ligroin. — Wird durch Kochen mit Wasser, durch Behandeln mit verd. Natronlauge, heißer Soda-Lösung oder Mineralsäuren unter Rückbildung von Chloral und 2.5(bezw. 2.6)-Dimethyl-benzimidazol zersetzt. Einw. von Brom in Chloroform führt zu 4 oder 6 (bezw. 7 oder 5)-Brom-2.5(bezw. 2.6)-dimethyl-benzimidazol (S. 164).

1-[α-Sulfo-isopropyl]-2.5 (oder 2.6)-dimethyl-benzimidazol $C_{12}H_{16}O_3N_2S$ = $CH_3\cdot C_6H_3<{N \atop N[C(CH_3)_2\cdot SO_3H]}>C\cdot CH_3$. Zur Formulierung vgl. die Fußnote in Bd. XXII, S. 389. — *B.* Man sättigt Aceton mit Schwefeldioxyd und fügt 2.5 (bezw. 2.6)-Dimethyl-benzimidazol zu (BOESSNECK, *B.* **21**, 1909). — Krystalle.

1-Acetyl-2.5 (oder 2.6)-dimethyl-benzimidazol $C_{11}H_{12}ON_2$ = $CH_3\cdot C_6H_3<{N \atop N(CO\cdot CH_3)}>C\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes des 2.5(bezw. 2.6)-Dimethyl-benzimidazols mit Acetylchlorid in Benzol im Rohr auf 100° (BAMBERGER, LORENZEN, *A.* **273**, 288). — Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 241—242°. Wird durch Kochen mit Wasser rasch verseift. — $2C_{11}H_{12}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln. Wird schon durch Aufkochen mit salzsäurehaltigem Wasser verseift.

[2.5 (oder 2.6)-Dimethyl-benzimidazyl-(1)]-essigsäure-äthylester $C_{13}H_{16}O_2N_2$ = $CH_3\cdot C_6H_3<{N \atop N(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)}>C\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2.5(bezw. 2.6)-Dimethyl-benzimidazol mit Chloressigsäureäthylester in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung (BAMBERGER, LORENZEN, *A.* **273**, 287). — Nadeln (aus Wasser). F: 130,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform.

1-Oxy-2.6-dimethyl-benzimidazol bezw. 2.5-Dimethyl-benzimidazol-3-oxyd bezw. 2.5-Dimethyl-benzimidazol-2.3-oxyd $C_9H_{10}ON_2$, Formel I bezw. II bezw. III. *B.* Bei der

I. $CH_3\cdot C_6H_3<{N(OH) \atop N}>C\cdot CH_3$ II. $CH_3\cdot C_6H_3<{N(:O) \atop NH}>C\cdot CH_3$ III. $CH_3\cdot C_6H_3<{N \atop NH}>C(O)\cdot CH_3$

Reduktion von 3-Nitro-4-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 1002) mit kalter, mäßig konzentrierter Schwefelammonium-Lösung (BANKIEWICZ, *B.* **22**, 1398). — Tafeln (aus Alkohol). F: 232° bis 234° (Zers.). — Wird durch 10-stündiges Kochen mit konz. Salzsäure nicht verändert. Auch gegen Alkalien beständig. Beim Erhitzen mit Zinkstaub auf 270° entsteht 2.5(bezw. 2.6)-Dimethyl-benzimidazol. — $C_9H_{10}ON_2 + HCl$ (bei 110°). Prismen (aus verd. Salzsäure). — $2C_9H_{10}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 110°). Rote Prismen.

1-Chlor-2.5 (oder 2.6)-dimethyl-benzimidazol $C_9H_9N_2Cl$ = $CH_3 \cdot C_6H_3 <^{N}_{NCl}> C \cdot CH_3$. *B.* Durch Einw. von Chlorkalk auf 2.5(bezw. 2.6)-Dimethyl-benzimidazol in essigsäurehaltigem Wasser bei 0—5° (BAMBERGER, LORENZEN, *A.* **273**, 289). — Mikroskopische Nadeln. F: 92°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und heißem Benzol. — Spaltet in feuchtem Zustande schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen oder Übergießen mit Salzsäure Chlor ab unter Rückbildung von 2.5(bezw. 2.6)-Dimethyl-benzimidazol; daneben erfolgt Umlagerung in Bz-Chlor-2.5(bezw. 2.6)-dimethyl-benzimidazol (s. u.). Dieses entsteht glatt beim Kochen von 1-Chlor-2.5(bezw. 2.6)-dimethyl-benzimidazol mit trocknem Benzol. — In warmer alkoholischer Lösung erzeugt Anilin eine rote, auf Zusatz von Salzsäure in Blauviolett umschlagende Färbung.

Bz-Chlor-2.5 (bezw. 2.6)-dimethyl-benzimidazol $C_9H_9N_2Cl$ = $CH_3 \cdot C_6H_2Cl <^{N}_{NH}> C \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1-Chlor-2.5(oder 2.6)-dimethyl-benzimidazol mit trocknem Benzol (BAMBERGER, LORENZEN, *A.* **273**, 291). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 223°. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Chloroform, schwer in Äther, Benzol und Ligroin. Löslich in Natronlauge. — Wird in essigsäurehaltiger Lösung durch Chlorkalk in 1.Bz-Dichlor-2.5(oder 2.6)-dimethyl-benzimidazol (s. u.) übergeführt. — $AgC_9H_8N_2Cl$. Niederschlag. — $C_9H_9N_2Cl + HCl$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). — $2C_9H_9N_2Cl + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

1.Bz-Dichlor-2.5 (oder 2.6)-dimethyl-benzimidazol $C_9H_8N_2Cl_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_2Cl <^{N}_{NCl}> C \cdot CH_3$. *B.* Durch Behandeln von Bz-Chlor-2.5(bezw. 2.6)-dimethyl-benzimidazol in essigsäurehaltigem Wasser mit Chlorkalk bei 2—4° (BAMBERGER, LORENZEN, *A.* **273**, 292). — Krystalle. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und siedendem Benzol. — Zersetzt sich in feuchtem Zustande. Konz. Salzsäure bewirkt Entwicklung von Chlor und Rückbildung von Bz-Chlor-2.5(bezw. 2.6)-dimethyl-benzimidazol. Bei anhaltendem Kochen mit Benzol erhält man Bz.Bz-Dichlor-2.5(bezw. 2.6)-dimethyl-benzimidazol, daneben auch Bz-Chlor-2.5(bezw. 2.6)-dimethyl-benzimidazol und 4.6.7(bezw. 4.5.7)-Trichlor-2.5(bezw. 2.6)-dimethyl-benzimidazol.

Bz.Bz-Dichlor-2.5 (bezw. 2.6)-dimethyl-benzimidazol $C_9H_8N_2Cl_2$ = $CH_3 \cdot C_6HCl_2 <^{N}_{NH}> C \cdot CH_3$. *B.* Bei 2-tägigem Kochen von 1.Bz-Dichlor-2.5(oder 2.6)-dimethyl-benzimidazol mit trocknem Benzol (BAMBERGER, LORENZEN, *A.* **273**, 293). — Krystalle (aus Alkohol). F: 238°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Wasser, Benzol und Ligroin. Leicht löslich in Natronlauge. — Wird in essigsäurehaltiger Lösung durch Chlorkalk in 1.Bz.Bz-Trichlor-2.5(oder 2.6)-dimethyl-benzimidazol übergeführt.

1.Bz.Bz-Trichlor-2.5 (oder 2.6)-dimethyl-benzimidazol $C_9H_7N_2Cl_3$ = $CH_3 \cdot C_6HCl_2 <^{N}_{NCl}> C \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von Bz.Bz-Dichlor-2.5(bezw. 2.6)-dimethyl-benzimidazol in essigsäurehaltigem Wasser mit Chlorkalk (BAMBERGER, LORENZEN, *A.* **273**, 295). — Krystallflocken. F: 120° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, löslich in Benzol, schwer löslich in Ligroin. — Wird durch Säuren unter Chlorentwicklung zersetzt. Wird durch Kochen mit Benzol und etwas Alkohol zum Teil in 4.6.7(bezw. 4.5.7)-Trichlor-2.5(bezw. 2.6)-dimethyl-benzimidazol umgelagert.

4.6.7 (bezw. 4.5.7)-Trichlor-2.5 (bezw. 2.6)-dimethyl-benzimidazol $C_9H_7N_2Cl_3$, Formel I bezw. II. *B.* Neben anderen Produkten bei längerem Kochen von 1.Bz.Bz-Trichlor-2.5(oder 2.6)-dimethyl-benzimidazol mit Benzol und etwas Alkohol (BAMBERGER, LORENZEN, *A.* **273**, 295). Man behandelt 2.5(bezw. 2.6)-Dimethyl-benzimidazol mit überschüssigem Chlorkalk in

I. (Cl; CH_3; Cl; N; NH; $C \cdot CH_3$; Cl)　　II. (Cl; CH_3; Cl; NH; N; $C \cdot CH_3$; Cl)

siedender Salzsäure (BA., Lo.). — Prismen (aus Alkohol). F: 304—306°. Schwer löslich in Äther, Benzol und Ligroin. Unlöslich in verd. Essigsäure, löslich in Alkalilaugen. Die mineralsauren Salze scheiden beim Behandeln mit Wasser die freie Base als Gallerte ab, die beim Erwärmen oder auf Zusatz von Alkohol in die krystalline Form übergeht. — Durch Einw. von Chlorkalk auf die Lösung der Base in verd. Salzsäure bei 5—10° entsteht 1.4.6.7(oder 1.4.5.7)-Tetrachlor-2.5(oder 2.6)-dimethyl-benzimidazol. — $AgC_9H_6N_2Cl_3$. Niederschlag. — $C_9H_7N_2Cl_3 + HCl$. Schuppen (aus verd. Salzsäure). — $2C_9H_7N_2Cl_3 + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln.

1.4.6.7 (oder 1.4.5.7) - Tetrachlor - 2.5 (oder 2.6)-dimethyl-benzimidazol $C_9H_6N_2Cl_4$, Formel I oder II. *B.* Bei der Einw. von Chlorkalk auf 4.6.7(bezw. 4.5.7)-Trichlor-2.5(bezw. 2.6)-dimethyl-benzimidazol in verd. Salzsäure bei 5—10° (BAMBERGER, LORENZEN, *A.* **273**, 299). — Krystallpulver. Schmilzt noch nicht bei 300°. Bleibt beim Kochen mit Benzol unverändert. Beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol oder Mineralsäuren wird Trichlor-dimethyl-benzimidazol regeneriert.

I. [Strukturformel: CH_3, Cl, Cl, Cl; —N⋛C·CH_3, —NCl]   II. [Strukturformel: CH_3, Cl, Cl, Cl; —NCl⋛C·CH_3, —N]

4 (bezw. 7)-Brom-2.5 (bezw. 2.6)-dimethyl-benzimidazol oder **6 (bezw. 5)-Brom-2.5(bezw. 2.6)-dimethyl-benzimidazol** $C_9H_9N_2Br$, Formel III bezw. IV oder V bezw. VI.

III. [Strukturformel]   IV. [Strukturformel]   V. [Strukturformel]   VI. [Strukturformel]

B. Beim Behandeln von 2.5(bezw. 2.6)-Dimethyl-benzimidazol mit Brom in Eisessig, Schwefelkohlenstoff (NIEMENTOWSKI, *B.* **25**, 864) oder in Chloroform (BAMBERGER, BERLÉ, *A.* **273**, 371). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Benzol). F: 216° (N.), 214—215° (B., B.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton (N.) und heißem Benzol, schwer in Äther, fast unlöslich in Ligroin (B., B.) und Schwefelkohlenstoff (N.). Löslich in Alkalilauge (B., B.). — Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,53) 4 oder 6(bezw. 7 oder 5)-Brom-Bz-nitro-2.5(bezw. 2.6)-dimethyl-benzimidazol (S. 165). — $C_9H_9N_2Br + HCl + 2H_2O$. Nadeln (N.). — $C_9H_9N_2Br + HBr + 2H_2O$ (N.). — $C_9H_9N_2Br + HNO_3$. Zersetzt sich bei etwa 228° (N.).

7 (bezw. 4)-Brom - 2.5 (bezw. 2.6) - dimethyl - benzimidazol $C_9H_9N_2Br$, Formel VII bezw. VIII. *B.* Bei der Reduktion von 5-Brom-3-nitro-4-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 1007) mit Zinnchlorür + Salzsäure in der Wärme (HARTMANN, *B.* **23**, 1050). Beim Erhitzen von 5-Brom-3-amino-4-acetamino-toluol oder von 5-Brom-3.4-bis-acetamino-toluol (Bd. XIII, S. 163) über den Schmelzpunkt (H., *B.* **23**, 1049). — Prismen (aus Alkohol). F: 197—198°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Benzol.

VII. [Strukturformel]   VIII. [Strukturformel]

6 (bezw. 5)-Nitro-2.5 (bezw. 2.6)-dimethyl - benzimidazol $C_9H_9O_2N_3$, Formel IX bezw. X. Zur Konstitution vgl. MARON, SALZBERG, *B.* **44** [1911], 3001. — *B.* Beim Erwärmen von 6-Nitro-3.4-bis-acetamino-toluol (Bd. XIII, S. 163) mit 70%iger Schwefelsäure auf 90° (BISTRZYCKI, ULFFERS, *B.* **25**, 1993). Beim Behandeln von 2.5(bezw. 2.6)-Dimethyl-benzimidazol mit Salpetersäure (D: 1,52) (NIEMENTOWSKI, *B.* **19**, 723; O. FISCHER, HESS, *B.* **36**, 3972; vgl. LADENBURG, *B.* **8**, 677). — Nadeln (aus Wasser) (N.) mit $1H_2O$ (B., U.). F: 201—202° (N.). Löst sich bei Siedehitze ziemlich leicht in Wasser und sehr leicht in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol (N.). — Gibt beim Erhitzen mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf 140° 6-Nitro-1.2.3.5-tetramethyl-benzimidazolium-jodid und -perjodid (F., H.). — $C_9H_9O_2N_3 + HNO_3$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 183—185°, ohne zu schmelzen (L.).

IX. [Strukturformel: CH_3, O_2N; —N⋛C·CH_3, —NH]   X. [Strukturformel: CH_3, O_2N; —NH⋛C·CH_3, —N]

6 - Nitro - 1.2.3.5 - tetramethyl - benzimidazoliumhydroxyd bezw. **6-Nitro-2-oxy-1.2.3.5-tetramethyl-benzimidazolin** $C_{11}H_{15}O_3N_3$, Formel XI bezw. XII. Die Konstitution der Base entspricht der Formel XII, die der Salze der Formel XI. — *B.* Das Jodid und Perjodid

XI. $(CH_3)(O_2N)C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)(OH)}{N(CH_3)}>C\cdot CH_3$ XII. $(CH_3)(O_2N)C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)}{N(CH_3)}>C(CH_3)\cdot OH$

entstehen beim Erhitzen von 6(bezw. 5)-Nitro-2.5(bezw. 2.6)-dimethyl-benzimidazol mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf 140°; die freie Base erhält man beim Behandeln des

Jodids mit kalter Natronlauge (O. FISCHER, HESS, *B.* **36**, 3972). — Die Base krystallisiert aus verd. Alkohol in gelben Tafeln. F: 195°. Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Äther. — Wird durch alkoh. Kalilauge in Essigsäure und 6-Nitro-3.4-bis-methylamino-toluol (Bd. XIII, S. 163) zersetzt. — Jodid $C_{11}H_{14}O_2N_3 \cdot I$. Nadeln (aus Wasser). F: 297°. — $C_{11}H_{14}O_2N_3 \cdot I + 2I$. Rotbraune Prismen (aus Methanol).

7 (bezw. 4)-Nitro-2.5 (bezw. 2.6)-dimethyl-benzimidazol $C_9H_9O_2N_3$, Formel I bezw. II. *B.* Beim Behandeln von 3.5-Dinitro-4-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 1010) mit einem geringen Überschuß von alkoh. Schwefelammonium-Lösung (BANKIEWICZ, *B.* **21**, 2402). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 246°. Sublimiert oberhalb 100°. Sehr leicht löslich in starkem Alkohol, schwer in Äther. — $C_9H_9O_2N_3 + HCl$ (über Ätzkalk getrocknet). Prismen (aus Wasser). Sublimiert bei 100°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in kaltem Alkohol.

I. $CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2) < {N \atop NH} > C \cdot CH_3$ II. $CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2) < {NH \atop N} > C \cdot CH_3$

1-Oxy-4-nitro-2.6-dimethyl-benzimidazol bezw. 7-Nitro-2.5-dimethyl-benzimidazol-3-oxyd bezw. 7-Nitro-2.5-dimethyl-benzimidazol-2.3-oxyd $C_9H_9O_3N_3$, Formel III bezw. IV bezw. V. *B.* Beim Behandeln von 3.5-Dinitro-4-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 1010)

III. $CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2) < {N(OH) \atop N} > C \cdot CH_3$ IV. $CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2) < {N(:O) \atop NH} > C \cdot CH_3$ V. $CH_3 \cdot C_6H_2(NO_2) < {N \atop NH} > C(O) \cdot CH_3$

mit einer zur vollständigen Reduktion ungenügenden Menge alkoh. Schwefelammonium-Lösung (BANKIEWICZ, *B.* **21**, 2404). — Grüne Nadeln. F: 255—256°. Leicht löslich in heißem Wasser und in verd. Alkohol, schwer in absol. Alkohol, Äther und Benzol. Löslich in Soda-Lösung mit roter Farbe; löslich in konz. Ammoniak. — Wird durch konz. Salzsäure im Rohr bei 200° nicht verändert, durch alkoh. Kalilauge verseift. Liefert bei der Reduktion mit Zinn + Salzsäure 1-Oxy-4-amino-2.6-dimethyl-benzimidazol.

4(bezw. 7)-Brom-Bz-nitro-2.5(bezw. 2.6)-dimethyl-benzimidazol oder 6(bezw. 5)-Brom-Bz-nitro-2.5(bezw. 2.6)-dimethyl-benzimidazol $C_9H_8O_2N_3Br = (CH_3)(O_2N)C_6HBr < {N \atop NH} > C \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 4 oder 6(bezw. 7 oder 5)-Brom-2.5(bezw. 2.6)-dimethyl-benzimidazol (S. 164) mit rauchender Salpetersäure (D: 1,53) (NIEMENTOWSKI, *B.* **25**, 867). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 219°. Löslich in siedendem Essigester, Alkohol, Chloroform und Aceton, etwas schwerer löslich in siedendem Benzol und Äther, sehr schwer in siedendem Wasser. — $C_9H_8O_2N_3Br + HNO_3$. Nadeln. F: 207°.

4.6 (?) [bezw. 5.7 (?)]-Dinitro-2.5(bezw. 2.6)-dimethyl-benzimidazol $C_9H_8O_4N_4$, Formel VI bezw. VII. *B.* Beim Erwärmen von 2.6(?)-Dinitro-3.4-bis-acetamino-toluol (Bd. XIII, S. 164) mit 70%iger Schwefelsäure auf 90° (BISTRZYCKI, ULFFERS, *B.* **25**, 1992; vgl. MARON, D. R. P. 282374; *C.* **1915** I, 580; *Frdl.* **12**, 133). — Citronengelbe Prismen (aus Benzol). F: 219°; leicht löslich in heißem Benzol; löslich in Natronlauge und in Mineralsäuren (B., U.).

VI. $CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_2 < {N \atop NH} > C \cdot CH_3 (?)$ VII. $CH_3 \cdot C_6H(NO_2)_2 < {NH \atop N} > C \cdot CH_3 (?)$

14. ***4.6 (bezw. 5.7)-Dimethyl-benzimidazol*** $C_9H_{10}N_2$, Formel VIII bezw. IX. *B.* Beim Kochen von 4.5-Diamino-m-xylol (Bd. XIII, S. 182) mit Ameisensäure (O. FISCHER, RIGAUD, *B.* **34**, 4205). — Blättchen (aus verd. Methanol oder aus wenig Chloroform + Ligroin). F: 175°. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_9H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 110°). Orangefarbene Nadeln (aus verd. Salzsäure). Schwer löslich in kaltem Wasser. — Pikrat $C_9H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$ (bei 110°). Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schwer löslich in Wasser.

VIII. $(CH_3)_2C_6H_2 < {N \atop NH} > CH$ IX. $(CH_3)_2C_6H_2 < {NH \atop N} > CH$

1.4.6 (oder 1.5.7)-Trimethyl-benzimidazol $C_{10}H_{12}N_2$, Formel X oder XI. *B.* Neben 1.3.4.6-Tetramethyl-benzimidazoliumjodid beim Erhitzen von 4.6(bezw. 5.7)-Dimethyl-benzimidazol mit Methyljodid in Methanol (O. FISCHER, RIGAUD,

X. $(CH_3)_2C_6H_2 < {N \atop N(CH_3)} > CH$ XI. $(CH_3)_2C_6H_2 < {N(CH_3) \atop N} > CH$

B. **34**, 4206). — Prismen (aus Ligroin). F: 70°. Zerfließt mit Wasser unter Hydratbildung. — $2C_{10}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 110°). Rötlichgelbe Nadelbüschel (aus verd. Salzsäure).

1.3.4.6-Tetramethyl-benzimidazoliumhydroxyd bezw. **2-Oxy-1.3.4.6-tetramethyl-benzimidazolin** $C_{11}H_{16}ON_2$, Formel I bezw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. — *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 4.6(bezw.

$$\text{I.}\quad (CH_3)_2C_6H_2{<}^{N(CH_3)(OH)}_{N(CH_3)}{>}CH \qquad \text{II.}\quad (CH_3)_2C_6H_2{<}^{N(CH_3)}_{N(CH_3)}{>}CH\cdot OH$$

5.7)-Dimethyl-benzimidazol mit Methyljodid in Methanol unter Druck auf 130° (O. FISCHER, RIGAUD, *B.* **34**, 4206). Die freie Base erhält man beim Behandeln der heißen wäßrigen Lösung des Jodids mit Natronlauge (F., RI.). — Die Base krystallisiert aus Ligroin in Prismen; F: 135°; schwer flüchtig mit Wasserdampf; schwer löslich in heißem Wasser (F., RI.). Geht beim Behandeln mit Natrium und Alkohol in 4.5-Bis-methylamino-m-xylol (Bd. XIII, S. 182) über (F., RÖMER, *J. pr.* [2] **73**, 430). — Jodid $C_{11}H_{15}N_2\cdot I$. Nadeln. F: 278—279°; scheidet sich aus heißem Wasser in wasserhaltigen Krystallen aus, die bei 110° wasserfrei werden (F., RI.).

5(bezw. 6)-Nitro-4.6(bezw. 5.7)-dimethyl-benzimidazol oder **7(bezw. 4)-Nitro-4.6(bezw. 5.7)-dimethyl-benzimidazol** $C_9H_9O_2N_3$, Formel III bezw. IV oder V bezw. VI.

III. IV. V. VI.

B. Beim Behandeln von 4.6(bezw. 5.7)-Dimethyl-benzimidazol mit Salpeterschwefelsäure (O. FISCHER, HESS, *B.* **36**, 3973). — Prismen (aus Alkohol). F: 268°. Sehr schwer löslich in Wasser, kaltem Alkohol und Äther; löslich in heißem Ammoniak, leicht löslich in heißer Natronlauge mit gelber Farbe. — Natriumsalz. Gelbe Nadeln.

5-Nitro-1.3.4.6-tetramethyl-benzimidazoliumhydroxyd bezw. **5-Nitro-2-oxy-1.3.4.6-tetramethyl-benzimidazolin** oder **7-Nitro-1.3.4.6-tetramethyl-benzimidazoliumhydroxyd** bezw. **7-Nitro-2-oxy-1.3.4.6-tetramethyl-benzimidazolin** $C_{11}H_{15}O_3N_3$, Formel VII bezw. VIII. Die Konstitution der Base entspricht der Formel VIII, die der Salze der Formel VII. — *B.* Jodid und Perjodid entstehen beim Erhitzen von 5 oder 7 (bezw. 6

$$\text{VII.}\quad (CH_3)_2(O_2N)C_6H{<}^{N(CH_3)(OH)}_{N(CH_3)}{>}CH \qquad \text{VIII.}\quad (CH_3)_2(O_2N)C_6H{<}^{N(CH_3)}_{N(CH_3)}{>}CH\cdot OH$$

oder 4)-Nitro-4.6-(bezw. 5.7)-dimethyl-benzimidazol (s. o.) mit 2 Mol Methyljodid in Methanol unter Druck auf 140—150°; die freie Base erhält man beim Behandeln des Jodids mit Natronlauge (O. FISCHER, HESS, *B.* **36**, 3973). — Die Base krystallisiert aus Alkohol in orangeroten Prismen. F: 163°. Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge oder beim Behandeln mit Kaliumpermanganat in Wasser Bz-Nitro-1.3.4.6-tetramethyl-benzimidazolon (Syst. No. 3567). — Jodid $C_{11}H_{14}O_2N_3\cdot I$. Nadeln (aus Alkohol). F: 214°. Leicht löslich in Methanol. — Perjodid $C_{11}H_{14}O_2N_3\cdot I + 2I$. Rotbraun.

15. ***3-[Δ³ oder Δ⁴-Pyrrolinyl-(2)]-pyridin, 2-β-Pyridyl-Δ³ oder Δ⁴-pyrrolin*** $C_9H_{10}N_2 = NC_5H_4\cdot C_4H_6N$.

3-[1-Methyl-Δ³ oder Δ⁴-pyrrolinyl-(2)]-pyridin, 1-Methyl-2-β-pyridyl-Δ³ oder Δ⁴-pyrrolin, Dihydronicotyrin $C_{10}H_{12}N_2$, Formel IX oder X. Zur Konstitution vgl. PICTET, *Ar.* **244**, 386; WIBAUT, HACKMANN, *R.* **51** [1932], 1159; WI., OOSTERHUIS, *Natuurwetenschappelijk Tijdschrift* **16** [1934], 110. — *B.* Beim Erwärmen von Jodnicotyrin (S. 186) mit Zink + verd. Salzsäure (PICTET, CRÉPIEUX, *B.* **31**, 2020) oder mit Zinn + Salzsäure (P., *C. r.* **137**, 861). — Nicotinähnlich riechende Flüssigkeit; Kp: 248° (korr.); leicht und ohne Fluorescenz in Wasser, Alkohol und Äther löslich; die Lösungen in Mineralsäuren röten sich beim Eindampfen; Kaliumpermanganat-Lösung wird in Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure sofort entfärbt (P., CR.). Durch Behandeln mit Brom in Eisessig und Reduktion des entstandenen Perbromids ($NC_5H_4\cdot C_4H_4BrN\cdot CH_3 + HBr + 2Br$ (?)) mit Zinn + Salzsäure entsteht dl-Nicotin (S. 117) (P., *B.* **33**, 2356; *C. r.* **137**, 862; P., ROTSCHY, *B.* **37**, 1228). — $C_{10}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Ziegelrote, mikroskopische Kugeln. Beginnt bei 210° sich zu schwärzen, ist bei 300° noch nicht geschmolzen (P., CR.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 156° (P., CR.).

Das von PICTET, ROTSCHY, *B.* **34**, 697; PI., *Ar.* **244**, 385 in der Mutterlauge der Nicotindarstellung aus Tabak gefundene, als 1-Methyl-2-β-pyridyl-Δ^4-pyrrolin $C_{10}H_{12}N_2$ (Formel X) aufgefaßte Nicotein wurde von EHRENSTEIN, *Ar.* **269** [1931], 629 als Gemisch erkannt.

Bis-hydroxymethylat $C_{12}H_{20}O_2N_2$ = $(HO)(CH_3)NC_5H_4 \cdot C_4H_5N(CH_3)_2 \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Kochen von Dihydronicotyrin mit überschüssigem Methyljodid (PICTET, CRÉPIEUX, *B.* **31**, 2021). — $C_{12}H_{18}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Ziegelrote Kügelchen. Schwärzt sich bei etwa 220° und schmilzt bei 240—242°.

16. ***Di-α-pyrryl-methan, 2.2'-Methylen-di-pyrrol*** $C_9H_{10}N_2$ =

```
HC———CH    HC———CH
‖     ‖    ‖     ‖
HC·NH·C—CH₂—C·NH·CH
```

. Zur Konstitution vgl. HESS, ANSELM, *B.* **54** [1921], 2319. — *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol Pyrrol-kalium mit 1 Mol Methylenchlorid im Rohr auf 120° bis 130°, neben N.N'-Methylen-di-pyrrol (Bd. XX, S. 165) (PICTET, RILLIET, *B.* **40**, 1170). Beim Erhitzen von N.N'-Methylen-di-pyrrol im Rohr auf 300° (P., R., *B.* **40**, 1171). — Blättchen oder Nadeln (aus Petroläther). F: 66°; leicht löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien (P., R.). Reagiert bei seinem Schmelzpunkt heftig mit metallischem Kalium unter Bildung einer festen, in Äther unlöslichen Verbindung. — Liefert bei der Destillation durch ein schwach glühendes Rohr Pyrrol, Pyridin und andere Produkte (P., R.). Gibt eine violette Fichtenspanreaktion (P., R.).

4. Stammkerne $C_{10}H_{12}N_2$.

1. ***2.5-Dipropenyl-pyrazin*** $C_{10}H_{12}N_2$ = $CH_3 \cdot CH:CH \cdot C_4H_2N_2 \cdot CH:CH \cdot CH_3$ (Pyrazinring, Substituenten in 2 und 5).

2.5-Bis-[γ.γ.γ-trichlor-α-propenyl]-pyrazin $C_{10}H_6N_2Cl_6$ = $NC_4H_2(CH:CH \cdot CCl_3)_2N$. *B.* Beim Aufbewahren von 2.5-Dimethyl-pyrazin mit 2 Mol Chloral (FRANKE, *B.* **38**, 3725). — Krystalle mit 4 H_2O (aus Wasser). F: 89°. Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in heißem Wasser.

2. ***N.N'-Benzenyl-trimethylendiamin, 2-Phenyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyrimidin*** $C_{10}H_{12}N_2$ = $H_2C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2-N}{CH_2 \cdot NH}>C \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Dibenzoyl-trimethylendiamin (Bd. IX, S. 262) für sich oder, in besserer Ausbeute, im Chlorwasserstoffstrom (A. W. HOFMANN, *B.* **21**, 2337). Neben anderen Produkten bei mehrwöchigem Aufbewahren von Benzamidin (Bd. IX, S. 280) mit Trimethylenbromid in alkoholisch-ätherischer Lösung bei 30—40° (PINNER, *B.* **26**, 2122). — Krystalle (aus Benzol). Zersetzt sich beim Erhitzen im Vakuum (P.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Benzol, unlöslich in Wasser (H.). — $2C_{10}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 215° (Zers.); sehr schwer löslich in kaltem Wasser (P.).

3. ***2-Phenyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyrazin*** $C_{10}H_{12}N_2$ = $HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(C_6H_5)}{CH_2 - CH_2}>NH$.

1.2.4-Triphenyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyrazin $C_{22}H_{20}N_2$ = $C_6H_5 \cdot N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH:C(C_6H_5)}{CH_2 - CH_2}>N \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von ω-Brom-acetophenon mit überschüssigem N.N'-Diphenyl-äthylendiamin und wasserfreiem Natriumacetat auf 100° (GARZINO, *G.* **21** II, 499; **23** I, 12). — Krystalle (aus Äther). Rhombisch bipyramidal (ARTINI, *G.* **23** I, 13; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 840). F: 130—131°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in kaltem Alkohol. Die Lösungen in Äther und Benzol fluorescieren blau. Wird aus der Lösung in konz. Mineralsäuren durch Wasser gefällt. — Zerfällt beim Kochen mit Zinn und Salzsäure (D: 1,19) in Acetophenon und N.N'-Diphenyl-äthylendiamin. Bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol bildet sich 1.2.4-Triphenyl-piperazin (S. 117).

4. ***4-Benzal-pyrazolidin*** $C_{10}H_{12}N_2$ =

```
C₆H₅·CH:C———CH₂
        |     |
      H₂C·NH·NH
```

.

1-Phenyl-4-benzal-pyrazolidin (?) $C_{16}H_{16}N_2$ =

```
C₆H₅·CH:C—————CH₂
        |       |
      H₂C·N(C₆H₅)·NH
```

(?). *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-pyrazolidin (S. 2) mit 1 Mol Benzaldehyd im Kohlensäurestrom auf 150° (MICHAELIS, LAMPE, *A.* **274**, 326). — Dickes, hellgelbes Öl. Kp_{100}: 280—290°. Färbt sich an der Luft schnell rot. — Wird beim Behandeln mit verd. Salzsäure in die Komponenten gespalten.

5. ***3-Methyl-5-phenyl-Δ^2-pyrazolin*** $C_{10}H_{12}N_2 = \begin{array}{l} H_2C\text{——}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot HC\cdot NH\cdot N \end{array}$.

3-Methyl-1.5-diphenyl-Δ^2-pyrazolin $C_{16}H_{16}N_2 = \begin{array}{l} H_2C\text{————}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$. Zur Konstitution vgl. v. Auwers, Mauss, *B.* **59** [1926], 611. — *B.* Neben 3-Methyl-1.5-diphenyl-pyrazol beim Erhitzen von Benzalaceton-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 145) (Knorr, *B.* **20**, 1100). Beim Erwärmen von Benzalaceton-phenylhydrazon mit Eisessig (Auwers, Voss, *B.* **42**, 4419). Bei der Reduktion von 3-Methyl-1.5-diphenyl-pyrazol mit überschüssigem Natrium in siedendem Alkohol (K., Blank, *B.* **18**, 316; vgl. K., Duden, *B.* **26**, 113 Anm.). — Prismen (aus Äther). F: 109—114° (K., D.), 115—116° (Au., V.; v. Au., M.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Ligroin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser; ist mit Wasserdampf etwas flüchtig (K., B.). Die Lösungen der reinen Substanz fluorescieren nicht (K., D.). Unlöslich in Alkalilaugen und verd. Säuren, löslich in konz. Säuren (K., B.). Zersetzt sich beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150° (K., B.). Die saure Lösung färbt sich durch Einw. von salpetriger Säure rot (K., B.).

1-Phenyl-3-methyl-5-[4-nitro-phenyl]-Δ^2-pyrazolin $C_{16}H_{15}O_2N_3 = \begin{array}{l} \quad H_2C\text{————}C\cdot CH_3 \\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-benzalaceton-phenylhydrazon mit Eisessig (Auwers, Voss, *B.* **42**, 4425). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 112—113°.

6. ***5-Methyl-3-phenyl-Δ^2-pyrazolin*** $C_{10}H_{12}N_2 = \begin{array}{l} H_2C\text{——}CH\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot C:N\cdot NH \end{array}$.

5-Methyl-1.3-diphenyl-Δ^2-pyrazolin $C_{16}H_{16}N_2 = \begin{array}{l} H_2C\text{——}CH\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot C:N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{array}$. Zur Konstitution vgl. v. Auwers, Lämmerhirt, *B.* **54** [1921], 1011; v. Au., Mauss, *B.* **59** [1926], 611. — *B.* Beim Kochen von Propenyl-phenyl-keton (Bd. VII, S. 368) mit Phenylhydrazin in Alkohol in Gegenwart von wenig Eisessig (Kohler, *Am.* **42**, 394). Beim Behandeln einer alkoh. Lösung von 5-Methyl-1.3-diphenyl-pyrazol mit Natrium (Knorr, Blank, *B.* **18**, 934; vgl. v. Au., M., *B.* **59**, 614). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 108° (Ko.). Kp: ca. 350° (Zers.) (Kn., Bl.). Schwer löslich in Alkohol und Aceton, leicht in Äther (Ko.). Die Lösungen fluorescieren blau (Kn., Bl.). Die sauren Lösungen werden durch Einw. von Nitrit-Lösung tiefblau (Kn., Bl.).

1-Phenyl-5-methyl-3-[4-brom-phenyl]-Δ^2-pyrazolin $C_{16}H_{15}N_2Br = \begin{array}{l} \quad H_2C\text{——}CH\cdot CH_3 \\ BrC_6H_4\cdot C:N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Bei der Einw. von Propenyl-[4-brom-phenyl]-keton auf Phenylhydrazin in Alkohol in Gegenwart von wenig Eisessig (Kohler, *Am.* **42**, 397). — Gelbe Tafeln. F: 136°. Die Lösungen fluorescieren.

7. ***Pyrazolderivat, von dem es ungewiß ist, ob es sich von 3-Methyl-5-phenyl-Δ^2-pyrazolin*** $C_{10}H_{12}N_2 = \begin{array}{l} H_2C\text{——}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot HC\cdot NH\cdot N \end{array}$ ***oder von 5-Methyl-3-phenyl-Δ^2-pyrazolin*** $C_{10}H_{12}N_2 = \begin{array}{l} H_2C\text{——}CH\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot C:N\cdot NH \end{array}$ ***ableitet.***

4.5-Dibrom-3(oder 5)-methyl-5(oder 3)-phenyl-Δ^2-pyrazolin $C_{10}H_{10}N_2Br_2 = \begin{array}{l} BrHC\text{——}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot BrC\cdot NH\cdot N \end{array}$ oder $\begin{array}{l} BrHC\text{——}CBr\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot C:N\cdot NH \end{array}$. Die von Sjollema, *A.* **279**, 250 so formulierte Verbindung ist von v. Auwers, Stuhlmann, *B.* **59** [1926], 1049 als das Hydrobromid des 4-Brom-3(bezw. 5)-methyl-5(bezw. 3)-phenyl-pyrazols erkannt und dementsprechend S. 188 abgehandelt.

8. ***4(bezw. 5)-Methyl-2-phenyl-Δ^2-imidazolin*** $C_{10}H_{12}N_2 = \begin{array}{l} CH_3\cdot HC\text{—}N \\ H_2C\cdot NH \end{array}\!\!>\!C\cdot C_6H_5$ bezw. $\begin{array}{l} CH_3\cdot HC\cdot NH \\ H_2C\text{——}N \end{array}\!\!>\!C\cdot C_6H_5$.

5-Methyl-1.2-diphenyl-Δ^2-imidazolin $C_{16}H_{16}N_2 = \begin{array}{l} CH_3\cdot HC\cdot N(C_6H_5) \\ H_2C\text{————}N \end{array}\!\!>\!C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von N-Allyl-benzamid mit Anilinhydrochlorid auf 210° (Clayton, *B.* **28**, 1667). Beim Erhitzen von Benzanilid mit Allylaminhydrochlorid auf 240—250° (Cl.). — Krystalle. F: 65°. Kp_{12}: 192°. — $2C_{16}H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle.

9. ***1-Äthyl-3.4-dihydro-phthalazin*** $C_{10}H_{12}N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2—NH\\C(C_2H_5):N\end{matrix}$.

3-Methyl-1-äthyl-3.4-dihydro-phthalazin $C_{11}H_{14}N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2—N\cdot CH_3\\C(C_2H_5):N\end{matrix}$. *B.* Neben 3-Methyl-1-äthyl-phthalazon-(4) beim Leiten von Wasserdampf in eine Suspension von 1-Äthyl-phthalazin-jodmethylat-(3) (S. 190) in verd. Kalilauge (PAUL, *B.* **32**, 2019). — Ferrocyanid $2C_{11}H_{14}N_2 + 4HCN + Fe(CN)_2$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen. — $2C_{11}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln. — Pikrat $C_{11}H_{14}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Alizarinrote Nadeln (aus Alkohol). F: 108°.

10. ***2-Äthyl-3.4-dihydro-chinazolin*** $C_{10}H_{12}N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot NH\\N{=\!=}C\cdot C_2H_5\end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von N-[2-Amino-benzyl]-propionamid (Bd. XIII, S. 170) (WOLFF, *B.* **25**, 3037). — Stark bitter schmeckende Krystalle (aus Benzol). F: 99—102°. Sehr schwer löslich in Wasser mit alkal. Reaktion, schwer in Ligroin, leicht in den übrigen Lösungsmitteln. — $2C_{10}H_{12}N_2 + H_2Cr_2O_7$. Krystalle.

11. ***2.4-Dimethyl-3.4-dihydro-chinazolin*** $C_{10}H_{12}N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH(CH_3)\cdot NH\\N{=\!=\!=}C\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Man reduziert 2-Acetamino-acetophenon-oxim mit 2½%igem Natriumamalgam in Alkohol und Eisessig und erhitzt das (nicht näher beschriebene) α-[2-Acetamino-phenyl]-äthylamin mit Phosphorpentoxyd auf 100—200° (BISCHLER, *B.* **26**, 1896). — Grünlichgelbes Öl von bitterem Geschmack und Mäusegeruch. Kp_{722}: 280°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwerer in Wasser. Reagiert stark alkalisch. — $2C_{10}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle. F: 205—206° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Äther. — Pikrat $C_{10}H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 173° (unter Braunfärbung). Leicht löslich in kaltem Alkohol, schwer in Chloroform, Benzol, Äther und kaltem Wasser.

12. ***2.6-Dimethyl-3.4-dihydro-chinazolin*** $C_{10}H_{12}N_2$, Formel I.

3-p-Tolyl-2.6-dimethyl-3.4-dihydro-chinazolin $C_{17}H_{18}N_2$, Formel II. *B.* Bei kurzem Erwärmen von [6-Amino-3-methyl-benzyl]-p-toluidin (Bd. XIII, S. 185) mit salzsaurem

I. $CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CH_2—NH\\N{=\!=}C\cdot CH_3\end{matrix}$ II. $CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CH_2—N\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\N{=\!=}C\cdot CH_3\end{matrix}$

Acetiminoäthyläther in wasserfreiem Benzol (v. WALTHER, BAMBERG, *J. pr.* [2] **73**, 220). — Krystalle (aus Ligroin). F: 89—93°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Alkohol und Chloroform, schwerer in Ligroin, unlöslich in Wasser. — Hydrochlorid. Blättchen. F: 261°. — $2C_{17}H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystallisiert in 2 Formen: a) Orangegelbe Nadeln. F: 235°. b) Blättchen. F: 207° (Zers.).

13. ***2-Isopropyl-benzimidazol*** $C_{10}H_{12}N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}>C\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von o-Phenylendiamin mit 1 Mol Isobutyraldehyd in Alkohol (HINSBERG, FUNCKE, *B.* **26**, 3093; vgl. LASSAR-COHN, *B.* **22**, 2724). Beim Erhitzen von o-Phenylendiamin mit Isobuttersäure im Rohr auf 200° (H., F.). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 234° (H., F.). Sublimiert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Nadeln (L.-C.). Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther (L.-C.). — $C_{10}H_{12}N_2 + HCl$. Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 184° (L.-C.). — $2C_{10}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelb (L.-C.).

14. ***5 (bezw. 6)-Methyl-2-äthyl-benzimidazol*** $C_{10}H_{12}N_2$, Formel III bezw. IV. *B.* In geringer Menge bei der Destillation von 3.4-Bis-propionylamino-toluol (Bd. XIII, S. 158) unter 84 mm Druck (BISTRZYCKI, ULFFERS, *B.* **23**, 1879). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 166°. Sehr schwer löslich in Ligroin, ziemlich schwer in siedendem Wasser, leicht in den übrigen Lösungsmitteln. Leicht löslich in verd. Säuren.

III. $CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}>C\cdot C_2H_5$ IV. $CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>C\cdot C_2H_5$

1-p-Toluidino-6-methyl-2-äthyl-benzimidazol $C_{17}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] **104** [1922], 102. — *B.* Beim Erhitzen von 3-p-Toluolazo-4-amino-toluol (Bd. XVI, S. 351) mit Propionaldehyd in Alkohol im Rohr auf 140° (GOLDSCHMIDT, POLTZER, *B.* **24**, 1009). — Nadeln (aus Benzol). F: 168°. — Hydrochlorid. Nadeln. F: 96°. — Chloroplatinat. Gelbe Nadeln. F: 221°.

$CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}N(NH\cdot C_6H_4\cdot CH_3)\\N\end{matrix}>C\cdot C_2H_5$

15. ***2.4.6 (bezw. 2.5.7) - Trimethyl - benzimidazol*** $C_{10}H_{12}N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Bei der Reduktion von 5-Nitro-4-acetamino-m-xylol mit Zinn und Salzsäure (HOBRECKER, *B.* **5**, 922). — Spröde, harzartige Masse. Destilliert unzersetzt. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Die Salze krystallisieren gut. — $C_{10}H_{12}N_2 + HCl$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und verd. Säuren. — $C_{10}H_{12}N_2 + HNO_3$. Nadeln. Schwer löslich in Äther, leichter in siedendem Wasser und Alkohol. — $2C_{10}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (aus Wasser).

I. [Strukturformel: CH_3; CH_3; N, NH, C·CH_3] II. [Strukturformel: CH_3; CH_3; NH, N, C·CH_3]

2.4.6 (oder 2.5.7)-Trimethyl-benzimidazol-carbonsäure-(1)-äthylester $C_{13}H_{16}O_2N_2$, Formel III oder IV. *B.* Aus 2.4.6(bezw. 2.5.7)-Trimethyl-benzimidazol und Chlorameisensäureäthylester in Äther (HOBRECKER, *B.* **5**, 923). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt in siedendem Wasser. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

III. [Strukturformel: CH_3; CH_3; N, $N(CO_2 \cdot C_2H_5)$, C·CH_3] IV. [Strukturformel: CH_3; CH_3; $N(CO_2 \cdot C_2H_5)$, N, C·CH_3]

16. ***1.4.1'.4'-Tetrahydro-dipyridyl-(4.4')*** $C_{10}H_{12}N_2$ = $HN\!<\!\begin{smallmatrix}CH:CH\\CH:CH\end{smallmatrix}\!>\!CH \cdot HC\!<\!\begin{smallmatrix}CH:CH\\CH:CH\end{smallmatrix}\!>\!NH$.

1.1'-Dibenzyl-1.4.1'.4'-tetrahydro-dipyridyl-(4.4') $C_{24}H_{24}N_2$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N\!<\!\begin{smallmatrix}CH:CH\\CH:CH\end{smallmatrix}\!>\!CH \cdot HC\!<\!\begin{smallmatrix}CH:CH\\CH:CH\end{smallmatrix}\!>\!N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. EMMERT, *B.* **52** [1919], 1351; **53** [1920], 370; WEITZ, NELKEN, *A.* **425** [1921], 187; W., LUDWIG, *B.* **55** [1922], 395. — *B.* Aus N-Benzyl-pyridiniumchlorid (Bd. XX, S. 218) bei der Einw. von Natriumamalgam in Wasser (A. W. HOFMANN, *B.* **14**, 1504) oder bei der elektrolytischen Reduktion in Wasser bei 50—60° (EMMERT, *B.* **42**, 1998). — Nadeln (aus Äther + Alkohol). Leicht löslich in Äther; löslich in heißem Alkohol mit tiefbrauner Farbe; scheidet sich beim Abkühlen wieder fast farblos aus (H.). — Verharzt an der Luft (E., *B.* **42**, 1998). Reduziert Silbernitrat-Lösung in der Kälte (H.). Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure Benzylamin und andere Produkte (H.).

5. Stammkerne $C_{11}H_{14}N_2$.

1. ***3-Methyl-5-p-tolyl-Δ²-pyrazolin*** $C_{11}H_{14}N_2$ = $\begin{matrix}H_2C & \text{——} & C \cdot CH_3 \\ CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot HC \cdot NH \cdot N\end{matrix}$.

1-Phenyl-3-methyl-5-p-tolyl-Δ²-pyrazolin $C_{17}H_{18}N_2$ = $\begin{matrix}H_2C & \text{——} & C \cdot CH_3 \\ CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot HC \cdot N(C_6H_5) \cdot N\end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Methyl-benzalaceton-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 147) über den Schmelzpunkt (GATTERMANN, *A.* **347**, 362). — Nadeln (aus Ligroin). F: 112°. Die Lösung fluoresciert blau.

2. ***3.4-Dimethyl-5-phenyl-Δ²-pyrazolin*** $C_{11}H_{14}N_2$ = $\begin{matrix}CH_3 \cdot HC & \text{——} & C \cdot CH_3 \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot NH \cdot N\end{matrix}$.

3.4-Dimethyl-1.5-diphenyl-Δ²-pyrazolin $C_{17}H_{18}N_2$ = $\begin{matrix}CH_3 \cdot HC & \text{——} & C \cdot CH_3 \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot N(C_6H_5) \cdot N\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von α-Methyl-α-benzal-aceton-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 147) mit Eisessig (AUWERS, VOSS, *B.* **42**, 4420). — Nadeln (aus Methanol). F: 82—83°. Leicht löslich in Alkohol.

3. ***5 (bezw. 6)-tert.-Butyl-benzimidazol*** $C_{11}H_{14}N_2$, Formel V bezw. VI.

7 (bezw. 4)-Nitro-5 (bezw. 6)-tert.-butyl-benzimidazol $C_{11}H_{13}O_2N_3$, Formel VII bezw. VIII. *B.* Beim Kochen von 5-Nitro-3.4-diamino-1-tert.-butyl-benzol mit Ameisensäure (JEDLICKA, *J. pr.* [2] **48**, 108). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 261°.

V. [Strukturformel: $(CH_3)_3C$; N, NH, CH] VI. [Strukturformel: $(CH_3)_3C$; NH, N, CH] VII. [Strukturformel: $(CH_3)_3C$; O_2N; N, NH, CH] VIII. [Strukturformel: $(CH_3)_3C$; O_2N; NH, N, CH]

4. ***5(bezw. 6)-Methyl-2-propyl-benzimidazol*** $C_{11}H_{14}N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Beim Destillieren von 3-Amino-4-butyrylamino-toluol (FICHTER, *J. pr.* [2] **74**, 323). — Nadeln (aus Wasser). F: 156—157°.

I. $CH_3 \cdot C_6H_3 <^{N}_{NH}> C \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$ II. $CH_3 \cdot C_6H_3 <^{NH}_{N}> C \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$

5. ***5(bezw. 6)-Methyl-2-isopropyl-benzimidazol*** $C_{11}H_{14}N_2$, Formel III bezw. IV. *B.* Neben wenig 1-Isobutyl-5(bezw. 6)-methyl-2-isopropyl-benzimidazol aus 3.4-Diamino-

III. $CH_3 \cdot C_6H_3 <^{N}_{NH}> C \cdot CH(CH_3)_2$ IV. $CH_3 \cdot C_6H_3 <^{NH}_{N}> C \cdot CH(CH_3)_2$

toluol und Isobutyraldehyd in wäßriger oder alkoholisch-wäßriger Essigsäure (HINSBERG, *B.* **20**, 1589). — Nadeln von intensiv bitterem Geschmack (aus verd. Alkohol). F: 157—158°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. — Tartrat $C_{11}H_{14}N_2 + C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Nadeln. F: 98°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

1-Isobutyl-5(bezw. 6)-methyl-2-isopropyl-benzimidazol $C_{15}H_{22}N_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_3 <^{N}_{N[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]}> C \cdot CH(CH_3)_2$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Öl. Unlöslich in verd. Essigsäure (HINSBERG, *B.* **20**, 1590). — $C_{15}H_{22}N_2 + HCl$. Krystalle. Leicht löslich in konzentrierter, schwer in verdünnter Salzsäure.

6. ***2.4.5.7(bezw. 2.4.6.7)-Tetramethyl-benzimidazol*** $C_{11}H_{14}N_2$, Formel V bezw. VI. *B.* Durch Reduktion von 6-Nitro-5-acetamino-1.2.4-trimethyl-benzol (Bd. XII, S. 1158) mit Zinn und Eisessig (EDLER, *B.* **18**, 629). — $C_{11}H_{14}N_2 + HCl$.

V. $(CH_3)_3C_6H <^{N}_{NH}> C \cdot CH_3$ VI. $(CH_3)_3C_6H <^{NH}_{N}> C \cdot CH_3$

6. Stammkerne $C_{12}H_{16}N_2$.

1. ***3-Isopropyl-5-phenyl-Δ²-pyrazolin*** $C_{12}H_{16}N_2$ = $\begin{array}{l} H_2C \text{——} C \cdot CH(CH_3)_2 \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot NH \cdot N \end{array}$.

3-Isopropyl-1.5-diphenyl-Δ²-pyrazolin $C_{18}H_{20}N_2$ = $\begin{array}{l} H_2C \text{——} C \cdot CH(CH_3)_2 \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot N(C_6H_5) \cdot N \end{array}$. *B.* Aus Isopropyl-styryl-keton (Bd. VII, S. 376) und Phenylhydrazin in Alkohol + Eisessig (AUWERS, VOSS, *B.* **42**, 4421). — Nadeln (aus Alkohol). F: 88,5°. Leicht löslich in Alkohol und Methanol, sehr leicht in Benzol und Äther. — Die schwefelsaure Lösung wird mit Ferrichlorid intensiv violett.

2. ***2-Methyl-3-isopropyl-1.4-dihydro-chinoxalin*** $C_{12}H_{16}N_2$ = $C_6H_4 <^{NH \cdot C \cdot CH(CH_3)_2}_{NH \cdot C \cdot CH_3}$. *B.* Beim Erhitzen von o-Phenylendiamin mit 1 Mol Mesityloxyd in Benzol (EKELEY, WELLS, *B.* **38**, 2260). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von o-Phenylendiamin in Aceton (E., W.). — Prismen (aus gesättigter Benzol-Lösung), Blättchen (aus verd. Benzol-Lösung). F: 124°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Äther, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Kohlenwasserstoffen und Säuren. Die Lösungen sind in der Kälte farblos, werden aber beim Erwärmen goldgelb. — Wird in schwefelsaurer Lösung in Mesityloxyd und o-Phenylendiaminsulfat gespalten. Ist gegen Reduktionsmittel beständig. Wird von Oxydationsmitteln oxydiert. — $C_{12}H_{16}N_2 + 2HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Die konz. Lösungen sind farblos, die verdünnten gelb. — $C_{12}H_{16}N_2 + HBr$. Citronengelbes Pulver. — $C_{12}H_{16}N_2 + 2HBr$. Nadeln. — $2C_{12}H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelb. — Pikrat $C_{12}H_{16}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle.

1.4-Dibenzoyl-2-methyl-3-isopropyl-1.4-dihydro-chinoxalin $C_{26}H_{24}O_2N_2$ = $C_6H_4 <^{N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C \cdot CH(CH_3)_2}_{N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C \cdot CH_3}$. *B.* Aus 2-Methyl-3-isopropyl-1.4-dihydro-chinoxalin und Benzoylchlorid (EKELEY, WELLS, *B.* **38**, 2262). — Gelbe Nadeln. Erweicht bei 85—90° und zersetzt sich bei ca. 175°.

1.4-Dinitroso-2-methyl-3-isopropyl-1.4-dihydro-chinoxalin $C_{12}H_{14}O_2N_4$ = $C_6H_4 <^{N(NO) \cdot C \cdot CH(CH_3)_2}_{N(NO) \cdot C \cdot CH_3}$. *B.* Aus 2-Methyl-3-isopropyl-1.4-dihydro-chinoxalin und Natriumnitrit in Essigsäure unter Eiskühlung (EKELEY, WELLS, *B.* **38**, 2262). — Gelbe Nadeln (aus Äther). F: 177°.

3. ***5 (bezw. 6)-Methyl-2-isobutyl-benzimidazol*** $C_{12}H_{16}N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Bei der Reduktion von 3-Nitro-4-isovalerylamino-toluol mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, *A.* **209**, 365). Beim Destillieren von 3-Amino-4-isovalerylamino-toluol (Bd. XIII, S. 158) (FICHTER, *J. pr.* [2] **74**, 324). — Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Petroleum vom Siedepunkt 140°). F: 145—146° (H.), 160° (F.). Sehr leicht löslich in Alkohol, unlöslich in kaltem und siedendem Wasser (H.).

I. $CH_3\cdot C_6H_3<{N \atop NH}>C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ II. $CH_3\cdot C_6H_3<{NH \atop N}>C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$

4. ***2-Methyl-5 (bezw. 6)-tert.-butyl-benzimidazol*** $C_{12}H_{16}N_2$, Formel III bezw. IV.

III. $(CH_3)_3C\cdot C_6H_3<{N \atop NH}>C\cdot CH_3$ IV. $(CH_3)_3C\cdot C_6H_3<{NH \atop N}>C\cdot CH_3$

7 (bezw. 4) - Nitro - 2 - methyl - 5 (bezw. 6) - tert. - butyl - benzimidazol $C_{12}H_{15}O_2N_3$, Formel V bezw. VI. *B.* Aus 5-Nitro-3.4-diamino-1-tert.-butyl-benzol und Acetylchlorid auf dem Wasserbad (JEDLICKA, *J. pr.* [2] **48**, 108). — Gelblichbraune Blättchen oder Prismen (aus verd. Alkohol). F: 258°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in heißem Wasser. — $C_{12}H_{15}O_2N_3 + HCl$. Krystalle.

V. $(CH_3)_3C\cdot C_6H_2(O_2N)<{N \atop NH}>C\cdot CH_3$ VI. $(CH_3)_3C\cdot C_6H_2(O_2N)<{NH \atop N}>C\cdot CH_3$

5. ***2.4.5.6.7 - Pentamethyl - benzimidazol*** $C_{12}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 6-Nitro-5-acetamino-1.2.3.4-tetramethyl-benzol mit Zinn und Salzsäure (TÖHL, *B.* **21**, 906). — Flocken. — $C_{12}H_{16}N_2 + HCl + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwerer in konz. Salzsäure.

$(CH_3)_4C_6<{N \atop NH}>C\cdot CH_3$

6. ***1.4.5.6.7.8.9.10 - Oktahydro - 2.3 - benzo - 1.8 - naphthyridin, 1.2.3.4. 1'.4'.5'.6'-Oktahydro-[pyridino-2'.3': 2.3-chinolin]*** [1]) $C_{12}H_{16}N_2$, Formel VII. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von 4-Oxo-1.4-dihydro-2.3-benzo-1.8-naphthyridin (Syst. No. 3571) mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und amorphem Phosphor im Rohr auf 220° bis 230° (REISSERT, *B.* **28**, 128). — Öl.

VII. $C_6H_4<{CH_2 \atop NH}>\ CH\cdot CH_2\cdot CH_2 / CH\cdot NH\cdot CH_2$ VIII. $C_6H_4<{CH_2 \atop N(CO\cdot C_6H_5)}>\ CH\cdot CH_2\cdot CH_2 / CH\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH_2$

1.8-Dibenzoyl-1.4.5.6.7.8.9.10-oktahydro-2.3-benzo-1.8-naphthyridin $C_{26}H_{24}O_2N_2$, Formel VIII. *B.* Aus 1.4.5.6.7.8.9.10-Oktahydro-2.3-benzo-1.8-naphthyridin und Benzoylchlorid in Natronlauge (REISSERT, *B.* **28**, 129). — Blättchen oder Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 160°.

7. 3-tert.-Butyl-5-phenyl-Δ^2-pyrazolin $C_{13}H_{18}N_2$ = $\begin{matrix} H_2C & - & C\cdot C(CH_3)_3 \\ C_6H_5\cdot HC\cdot NH\cdot N \end{matrix}$.

3-tert.-Butyl-1.5-diphenyl-Δ^2-pyrazolin $C_{19}H_{22}N_2$ = $\begin{matrix} H_2C & - & C\cdot C(CH_3)_3 \\ C_6H_5\cdot HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus tert.-Butyl-styryl-keton (Bd. VII, S. 378) und Phenylhydrazin in Alkohol + Eisessig (AUWERS, VOSS, *B.* **42**, 4422). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108—108,5°. Ist beständig gegen siedenden Eisessig.

8. Stammkerne $C_{14}H_{20}N_2$.

1. ***2.5.7 (oder 2.6.8) - Trimethyl - 3 - isopropyl - 1.4 - dihydro - chinoxalin*** $C_{14}H_{20}N_2$, Formel IX oder X. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von 4.5-Diamino-m-xylol (Bd. XIII, S. 182) in überschüssigem Mesityloxyd unter Kühlung (EKELEY,

IX. $(CH_3)_2C_6H_2<{NH\cdot C\cdot CH(CH_3)_2 \atop NH\cdot C\cdot CH_3}>$ X. $(CH_3)_2C_6H_2<{NH\cdot C\cdot CH(CH_3)_2 \atop NH\cdot C\cdot CH_3}>$

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

B. **39,** 1647). — Gelbe Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 82—83°. Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln und in Säuren. — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff in die Chloroform-Lösung bilden sich kolloidale Lösungen. Die konzentrierten wäßrigen Lösungen der Salze sind farblos, die verdünnten hellgelb. Gibt mit Kaliumnitrit in verd. Essigsäure ein gelbes (nicht rein erhaltenes) Nitrosoderivat. — $C_{14}H_{20}N_2 + 2HCl$. Weiße Krystalle. — $C_{14}H_{20}N_2 + 2HBr$. Weißer Niederschlag. — Pikrat $C_{14}H_{20}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln.

2. ***5(bezw. 6)-Methyl-2-n-hexyl-benzimidazol*** $C_{14}H_{20}N_2$, Formel I bezw. II.

I. $CH_3 \cdot C_6H_3 <^{N}_{NH}> C \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ II. $CH_3 \cdot C_6H_3 <^{NH}_{N}> C \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$

1-p-Toluidino-6-methyl-2-n-hexyl-benzimidazol $C_{21}H_{27}N_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] **104** [1922], 102. — *B.* Beim Erhitzen von 3-p-Toluolazo-4-amino-toluol mit Önanthol in Alkohol im Rohr auf 175° (GOLDSCHMIDT, POLTZER, *B.* **24,** 1010). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 165°. — $C_{21}H_{27}N_3 + HCl$. Tafeln. F: 96°. — $2C_{21}H_{27}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. F: 171°.

$CH_3 \cdot C_6H_3 <^{N(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)}_{N}> C \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$

3. ***5(bezw. 6)-Methyl-2-isohexyl-benzimidazol*** $C_{14}H_{20}N_2$, Formel III bezw. IV. *B.* Beim Destillieren von 3-Amino-4-[δ-methyl-n-caproylamino]-toluol (Bd. XIII, S. 158) (FICHTER, *J. pr.* [2] **74,** 325). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 119°.

III. $CH_3 \cdot C_6H_3 <^{N}_{NH}> C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ IV. $CH_3 \cdot C_6H_3 <^{NH}_{N}> C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$

4. ***2.6-Dimethyl-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-1.5-phenanthrolin*** $C_{14}H_{20}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2.6-Dimethyl-1.5-phenanthrolin (S. 245) mit Zinn und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (v. MILLER, *B.* **24,** 1742). — Wurde nur in Benzol-Lösung erhalten.

Monobenzoylderivat $C_{21}H_{24}ON_2 = C_{14}H_{19}N_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 2.6-Dimethyl-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-1.5-phenanthrolin und Benzoylchlorid in Benzol und 10%iger Natronlauge (v. MILLER, *B.* **24,** 1742). — Krystalle (aus Petroläther + Benzol). F: 167—168°. Sehr schwer löslich in Petroläther.

G. Stammkerne $C_nH_{2n-10}N_2$.

1. Stammkerne $C_8H_6N_2$.

1. ***3.4-Benzo-pyridazin, Cinnolin*** $C_8H_6N_2$, s. nebenstehende Formel. Die eingezeichnete Bezifferung gilt für die von „Cinnolin" abgeleiteten Namen. — *B.* Beim Kochen von 1.2-Dihydro-cinnolin mit frisch bereitetem Quecksilberoxyd in Benzol (BUSCH, RAST, *B.* **30,** 524). — Krystallisiert aus niedrigsiedendem Ligroin in hellgelben Krystalldrusen vom Schmelzpunkt 38—39°, aus kalter ätherischer Lösung in farblosen Nadeln mit 1 Mol Äther, die bei 24—25° schmelzen und bei 80° ätherfrei werden. Besitzt einen eigentümlichen, etwas an Geranien erinnernden Geruch. Schmeckt chininartig bitter. Destilliert nicht ganz unzersetzt. Äußerst leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Ist giftig für den tierischen Organismus. Starke Base. — $C_8H_6N_2 + HCl$. Hellgraue bis bräunliche Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 156—160°. Verflüchtigt sich bei 100°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_8H_6N_2 + 2HCl + AuCl_3$. Dunkelgelbe Nadeln. F: 146°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $2C_8H_6N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. F: 280° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol. — Pikrat $C_8H_6N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Bernsteingelbe Prismen (aus Alkohol). Schmilzt gegen 190° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser.

Cinnolin-mono-hydroxymethylat $C_9H_{10}ON_2 = NC_8H_6N(CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_9H_9N_2 \cdot I$. *B.* Beim Erwärmen von Cinnolin mit Methyljodid in Methanol auf dem Wasserbad (BUSCH, RAST, *B.* **30,** 527). Dunkelrotbraune Spieße (aus Alkohol). F: 168°. Löst sich in Alkohol mit dunkelbrauner Farbe; die wäßr. Lösung ist farblos und gibt mit Alkali eine dunkelblaue Färbung, die über Grünblau in Grün übergeht.

4-Chlor-cinnolin $C_8H_5N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 4-Oxy-cinnolin mit Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid (Busch, Klett, *B.* **25**, 2849). — Nadeln (aus Ligroin). F: 79°; sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwerer in Ligroin und Wasser (B., K.). Färbt sich an der Luft braun bis schwarz und ist dann unlöslich in Äther, dagegen löslich in Wasser (B., K.). — Liefert beim Behandeln mit Eisenfeile und 15%iger Schwefelsäure 1.2-Dihydrocinnolin (B., Rast, *B.* **30**, 523). Beim Kochen von 4-Chlor-cinnolin mit Wasser erhält man 4-Oxy-cinnolin, bei schwachem Erwärmen in Anilin 4-Anilino-cinnolin (B., K.). — $C_8H_5N_2Cl + HCl$. Nadeln. F: 151° (B., K.). — $C_8H_5N_2Cl + HI$. Rote Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (B., K.). — $2C_8H_5N_2Cl + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Prismen. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (B., K.).

2. ***4.5-Benzo-pyridazin, Phthalazin*** $C_8H_6N_2$, s. nebenstehende Formel. Die eingezeichnete Bezifferung gilt für die von „Phthalazin" abgeleiteten Namen. — *B.* Beim Erhitzen von ω.ω.ω'.ω'-Tetrachlor-o-xylol mit wäßr. Hydrazin-Lösung im Rohr auf 150° (Gabriel, Pinkus, *B.* **26**, 2210). Man kocht ω.ω.ω'.ω'-Tetrachlor-o-xylol (G., Pi.) oder besser ω.ω.ω'.ω'-Tetrabrom-o-xylol (G., Müller, *B.* **28**, 1831) 6—8 Stunden mit Wasser und trägt in die erhaltene o-Phthalaldehyd-Lösung Hydrazinsulfat und verd. Kalilauge ein. Beim Kochen von 1-Chlor-phthalazin mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor (G., Eschenbach, *B.* **30**, 3024; Paul, *B.* **32**, 2015). — Hellgelbe Nadeln (aus Äther), die beim Erwärmen chinolinähnlich riechen. F: 90—91° (G., Pi.). Kp: ca. 315—317° (teilweise Zers.) (G., Pi.); Kp_{29}: 189°; Kp_{17}: 175° (Paul). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol, Methanol und Essigester, schwerer in Äther, unlöslich in Ligroin (G., Pi.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin und Diphenyl: Padoa, *R. A. L.* [5] **12** I, 393. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in heißer alkalischer Lösung Pyridazin-dicarbonsäure-(4.5) (Syst. No. 3668) (G., *B.* **36**, 3374, 3378). Liefert bei der Reduktion mit Zink und kalter Salzsäure (D: 1,19) o-Xylylendiamin (G., Pi.). Beim Behandeln des salzsauren Salzes mit 7%igem Natriumamalgam in Wasser erhält man 1.2.3.4-Tetrahydro-phthalazin (G., Pi.). — $C_8H_6N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 231° (unter Schäumen) (G., Pi.). — $C_8H_6N_2 + HI$. Gelbe Krystalle. F: 203°; ziemlich leicht löslich in Wasser (Paul). — $C_8H_6N_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 200° (Paul). — $2C_8H_6N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Bräunlichgelbe Nadeln. Schwärzt sich bei 260°, ohne zu schmelzen; schwer löslich in Wasser (G., Pi.). — Pikrat $C_8H_6N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle. F: 208—210°; schwer löslich (G., Pi.). — $2C_8H_6N_2 + H_4Fe(CN)_6$. Gelbe Prismen (Paul).

Phthalazin-mono-hydroxymethylat, N-Methyl-phthalaziniumhydroxyd $C_9H_{10}ON_2 = NC_8H_6N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_9H_9N_2\cdot I$. *B.* Bei der Einw. von Methyljodid auf Phthalazin in Methanol (Gabriel, Müller, *B.* **28**, 1831). Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 235—240°. Leicht löslich in heißem Wasser, schwerer in Chloroform und Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin. Liefert beim Erwärmen mit frisch gefälltem Silberoxyd in Wasser auf dem Wasserbad N-Methyl-phthalazon. Bei gelindem Erwärmen mit Kalilauge erhält man 2-Methyl-1.2-dihydro-phthalazin, das sich sehr rasch zu N-Methyl-phthalazon oxydiert.

Phthalazin-mono-hydroxyäthylat, N-Äthyl-phthalaziniumhydroxyd $C_{10}H_{12}ON_2 = NC_8H_6N(C_2H_5)\cdot OH$. — Jodid $C_{10}H_{11}N_2\cdot I$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (G., M., *B.* **28**, 1835). Gelbe Nadeln. F: 204—210°. Gibt beim Zersetzen mit Kalilauge eine mit Dampf flüchtige, chinolinartig riechende, ölige Base, die beim Aufbewahren an der Luft allmählich in eine Verbindung vom Schmelzpunkt 55—58° [N-Äthyl-phthalazon (?)] übergeht.

Phthalazin-mono-hydroxyphenylat, N-Phenyl-phthalaziniumhydroxyd bezw. **2-Phenyl-1-oxy-1.2-dihydro-phthalazin** $C_{14}H_{12}ON_2$, Formel I bezw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. — *B.* Das Chlorid entsteht beim Kochen von o-Phthalaldehyd-bis-phenylhydrazon mit stark verdünnter Salzsäure oder beim Erhitzen von o-Phthalaldehyd mit 1 Mol salzsaurem Phenylhydrazin in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad; auf Zusatz von Soda scheidet sich die freie Base ab (Thiele, Falk, *A.* **347**, 122). Das Chlorid bildet sich auch beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von 2-Phenyl-1-äthoxy-1.2-dihydro-phthalazin (Syst. No. 3509) in Benzol (Th., F.). — Krystalle (aus Benzol). F: 128—129°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Behandeln mit verdünnter sodaalkalischer Permanganat-Lösung auf dem Wasserbad N-Phenyl-phthalazon. Liefert beim Kochen mit Methanol oder Alkohol 2-Phenyl-1-methoxy(bezw. äthoxy)-1.2-dihydro-phthalazin. — Chlorid $C_{14}H_{11}N_2\cdot Cl$. Nadeln (aus Aceton + Benzol). F: 106—107°. Leicht löslich in Wasser mit saurer Reaktion. — $C_{14}H_{11}N_2\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 181°. Sehr schwer löslich. — $2C_{14}H_{11}N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle. F: 224—225°.

Phthalazin - mono - hydroxybenzylat, N - Benzyl - phthalaziniumhydroxyd $C_{15}H_{14}ON_2 = NC_8H_6N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot OH$. — Chlorid $C_{15}H_{13}N_2 \cdot Cl$. *B.* Beim Aufbewahren einer Lösung von Phthalazin in Benzylchlorid (GABRIEL, MÜLLER, *B.* **28**, 1835). Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 97—99°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol, Äther und Essigester.

N-[Carbäthoxy-methyl]-phthalaziniumhydroxyd $C_{12}H_{14}O_3N_2 = NC_8H_6N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erwärmen von Phthalazin mit Chloressigester auf 100° (GABRIEL, MÜLLER, *B.* **28**, 1835). — Chlorid. Zerfließliche Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 155—159°. — Pikrat $C_{12}H_{13}O_2N_2 \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3$. Hellgelbe Nadeln. F: 129—131°.

1-Chlor-phthalazin $C_8H_5N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Phthalazon mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (GABRIEL, NEUMANN, *B.* **26**, 525). — Gelbliche Nadeln (aus Äther). F: 113° (G., N.). Leicht löslich in Methanol und Alkohol, mäßig löslich in Äther, schwerer in Ligroin; leicht löslich in verd. Mineralsäuren (G., N.). — Liefert bei $^1/_2$-stündigem Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor Phthalazin (G., ESCHENBACH, *B.* **30**, 3024; PAUL, *B.* **32**, 2015); bei kurzem Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) erhält man 1-Jod-phthalazin (G., *B.* **36**, 3377). Gibt beim Behandeln mit Zink oder Zinn und Salzsäure (D: 1,19) Isoindolin (Bd. XX, S. 258) (G., N.; G., E.). Liefert beim Kochen mit Natriummethylat in Methanol 1-Methoxy-phthalazin (G., N.). — $2C_8H_5N_2Cl + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. F: 205° (PAUL). Schwer löslich (G., N.). — Pikrat $C_8H_5N_2Cl + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 135° (PAUL). — $2C_8H_5N_2Cl + H_4Fe(CN)_6$. Orangegelbe Nadeln, die sich beim Erhitzen zersetzen, ohne zu schmelzen (PAUL).

1 - Jod - phthalazin $C_8H_5N_2I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei kurzem Erwärmen von 1-Chlor-phthalazin mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) (GABRIEL, *B.* **36**, 3377). — Nadeln. F: 78°.

3. ***Benzopyrimidin, Chinazolin*** $C_8H_6N_2$, s. nebenstehende Formel. Die eingezeichnete Bezifferung gilt für die von „Chinazolin" abgeleiteten Namen. — *B.* Bei der Oxydation von 3.4-Dihydro-chinazolin mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung (GABRIEL, *B.* **36**, 808). Beim Erhitzen von 2-Oxalylamino-benzaldehyd (dargestellt durch Verseifen von 2-Äthoxalylamino-benzaldehyd mit alkoh. Kalilauge) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 150° und Destillieren des Reaktionsprodukts mit Kalk (BISCHLER, LANG, *B.* **28**, 292). Beim Behandeln von 2-Nitro-benzal-bis-formamid mit Zinkstaub in schwach essigsaurer Lösung unterhalb 35° (RIEDEL, D.R.P. 174941; *C.* **1906** II, 1372; *Frdl.* **8**, 1238). — Etwas bitter schmeckende Blättchen (aus wenig Petroläther), die beim Erwärmen einen an Chinolin oder Phthalazin erinnernden Geruch verbreiten. F: 48° bis 48,5° (G.). $Kp_{772,5}$: 243° (korr.) (G.); Kp_{764}: 241,5° (R.). Sehr leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion; leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln (G.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin und Diphenyl: PADOA, *R. A. L.* [5] **12** I, 393; vgl. a. G. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in heißer alkalischer Lösung Pyrimidin-dicarbonsäure-(4.5) und 4-Oxy-chinazolin (Syst. No. 3568) (G., COLMAN, *B.* **37**, 3647). Zersetzt sich beim Eindampfen mit Salzsäure auf dem Wasserbad unter Abspaltung von Ammoniak (G.). — $C_8H_6N_2 + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Orangerote, rhomboederähnliche Krystalle. F: 185°; ziemlich schwer löslich (G.). — $2C_8H_6N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Prismen, die bei 250° noch nicht schmelzen (G.). — Pikrat. Nadeln. F: 188—190° (G.).

Chinazolin - hydroxymethylat - (3), 3 - Methyl - chinazolinium-hydroxyd $C_9H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Chinazolin mit Methyljodid im Rohr auf 100°; es liefert beim Behandeln mit kalter verdünnter Kalilauge die freie Base (GABRIEL, COLMAN, *B.* **37**, 3651; D. R. P. 161401; *C.* **1905** II, 182; *Frdl.* **8**, 1180). — Prismen (aus Wasser). F: 163—165°. Schwer löslich in Wasser, Benzol und Äther; leicht löslich in Salzsäure. — Liefert beim Destillieren mit verd. Kalilauge 2-Amino-benzaldehyd-methylimid, das zum Teil in 2-[2-Amino-benzalamino]-benzaldehyd-methylimid übergeht, und Ameisensäure (G., C., *B.* **37**, 3653). — Chlorid. *B.* Beim Lösen von 3-Methyl-chinazoliniumhydroxyd in warmer konzentrierter Salzsäure oder beim Behandeln des Jodids mit Silberchlorid in Wasser (G., C., *B.* **37**, 3653). Nadeln. Sintert bei 165—166° und schmilzt bei 171—172° unter Gelbfärbung und starkem Schäumen. Leicht löslich in Wasser. — Bromid. *B.* Beim Lösen von 3-Methyl-chinazoliniumhydroxyd in warmer, farbloser Bromwasserstoffsäure oder beim Erwärmen von Chinazolin mit Methylbromid (G., C., D. R. P. 161401). F: 150° bis 152°. Löslich in Wasser. — Jodid $C_9H_9N_2 \cdot I + CH_3 \cdot OH$. Gelbliche Prismen (aus Methanol + Äther). Erweicht und färbt sich dunkler bei ca. 115°, schmilzt bei 125—127° und schäumt bei 127,5—128° stark auf; sehr leicht löslich in Wasser (G., C., *B.* **37**, 3651, 3652).

Chinazolin-hydroxyäthylat-(3), 3-Äthyl-chinazoliniumhydroxyd $C_{10}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Jodid entsteht bei der Einw. von Äthyljodid auf Chinazolin bei 100°; beim Behandeln des Jodids mit verd. Kalilauge erhält man die freie Base (GABRIEL, COLMAN, D. R. P. 161401; *C.* **1905** II, 182; *Frdl.* **8**, 1180). — F: 145—146°. Löslich in heißem, unlöslich in kaltem Wasser. — Reizt stark zum Niesen. — Chlorid. F: 150—151°. Sehr leicht löslich in Wasser.

2-Chlor-chinazolin $C_8H_5N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Chinazolon-(2) mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid (GABRIEL, STELZNER, *B.* **29**, 1313). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin oder Wasser). F: 108°. Verbreitet beim Erwärmen acetamidähnlichen Geruch und sublimiert langsam auf dem Wasserbad in Nädelchen. Sehr leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln, sehr schwer löslich in Ligroin. — Liefert beim Erwärmen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid 3.4-Dihydro-chinazolin.

4-Chlor-chinazolin $C_8H_5N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Chinazolon-(4) mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid (GABRIEL, STELZNER, *B.* **29**, 1314; BOGERT, MAY, *Am. Soc.* **31**, 509). — Nadeln (aus Ligroin). Riecht stechend und reizt zum Niesen (G., ST.). F: 96° (G., ST.; B., M.). Sublimiert langsam auf dem Wasserbad; mit Wasserdampf flüchtig; leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln (G., ST.). — Beim Behandeln mit Jodwasserstoff-Eisessig erhält man ein Perjodid des 3.4-Dihydro-chinazolins, das in wäßr. Lösung durch Zusatz von schwefliger Säure das freie 3.4-Dihydro-chinazolin liefert (G., COLMAN, *B.* **38**, 3560). Beim Kochen mit Wasser sowie beim Erwärmen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid erhält man Chinazolon-(4) (G., ST.). Liefert beim Behandeln mit Natriummethylat-Lösung 4-Methoxy-chinazolin (B., M.).

2.4-Dichlor-chinazolin $C_8H_4N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4-Dioxy-chinazolin (Syst. No. 3591) beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphortrichlorid im Rohr auf 150—160° (ABT, *J. pr.* [2] **39**, 150) oder beim Kochen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid bis zum Aufhören der Salzsäure-Entwicklung (GABRIEL, COLMAN, *B.* **38**, 3561). Aus 3-Methyl-2.4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 160° bis 170° (ABT). — Nadeln (durch Sublimation). F: 115° (ABT). Ziemlich leicht löslich in Benzol (ABT). — Zersetzt sich an der Luft und unter der Einw. von Wasser unter Rückbildung von 2.4-Dioxy-chinazolin (ABT). Liefert beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphoniumjodid auf 50—60° das Hydrojodid des Chinazolons-(4) (G., C.). Beim Lösen von 2.4-Dichlor-chinazolin in warmem Jodwasserstoff-Eisessig unter Zusatz von Phosphoniumjodid erhält man 3.4-Dihydro-chinazolin (G., C.). Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 150° 2.4-Diamino-chinazolin (Syst. No. 3591) (KÖTZ, *J. pr.* [2] **47**, 303). Beim Erhitzen mit alkoh. Kaliumhydrosulfid-Lösung auf 100° entsteht 2.4-Dimercapto-chinazolin (Syst. No. 3591) (K.). Liefert mit Natriummethylat-Lösung bei höchstens 100° 2.4-Dimethoxy-chinazolin (Syst. No. 3535) (ABT). Umsetzung mit Methylamin und Anilin: K.

4. ***Benzopyrazin, Chinoxalin*** $C_8H_6N_2$, s. nebenstehende Formel. Die eingezeichnete Bezifferung gilt für die von „Chinoxalin" abgeleiteten Namen. — Das Molekulargewicht ist vaporimetrisch in Diphenylamin bestimmt (MERZ, RIS, *B.* **20**, 1194). — *B.* Aus o-Phenylendiamin und Glyoxal oder dessen Natriumdisulfit-Verbindung in wäßr. Lösung bei 50—60° (HINSBERG, *B.* **17**, 320; *A.* **237**, 334; vgl. KOERNER, *B.* **17** Ref., 573). Bei der Oxydation von 1.2.3.4-Tetrahydro-chinoxalin mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (M., R.). — Krystalle. Riecht in der Kälte chinolinähnlich, beim Erwärmen piperidinähnlich. F: 27° (H.), 27,5° (M., R.), 28° (K.), 30,5° (korr.) (BRÜHL, *Ph. Ch.* **22**, 383). Kp: 220—223° (unkorr.) (H.), 225—226° (M., R.); $Kp_{760,3}$: 229,5° (K.); Kp_{40}: 140° (B.). D_4^{48}: 1,1334 (B., *Ph. Ch.* **22**, 390). n_α^{48}: 1,6143; n_D^{48}: 1,6231; n_β^{48}: 1,6486; n_γ^{48}: 1,6734 (B.). In jedem Verhältnis löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol (H.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin und Diphenyl: PADOA, *R. A. L.* [5] **12** I, 393. — Beständig gegen Kaliumdichromat in siedender verdünnter Schwefelsäure (H.). Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung bei Wasserbadtemperatur Pyrazin-dicarbonsäure-(2.3) (GABRIEL, SONN, *B.* **40**, 4850). Liefert bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol 1.2.3.4-Tetrahydro-chinoxalin (M., R.). Wird von salpetriger Säure nicht angegriffen (H.). — $C_8H_6N_2 + HCl$. Nadeln. Sintert von 170° an, zersetzt sich bei 184° (H., *A.* **237**, 335); F: 180° (K.). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol (H.). — $C_8H_6N_2 + H_2SO_4$. Blättchen. F: 186—187°; sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol (H.). — $2C_8H_6N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Gelbe Nadeln (M., R.). — Oxalat. Nadeln (H.). F: 169° (K.). Schwer löslich in Wasser (H.).

Mono-hydroxymethylat $C_9H_{10}ON_2 = NC_8H_6N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_9H_9N_2\cdot I$. *B.* Bei mehrtägigem Aufbewahren von Chinoxalin mit Methyljodid im geschlossenen Gefäß bei gewöhnlicher Temperatur (HINSBERG, *A.* **292**, 245). Gelbrote Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 175° unter Zersetzung (H.); F: 176° (KOERNER, *R. A. L. Transunti* [3] **8** [1884], 221). Leicht löslich in Wasser, mäßig in Alkohol (H.).

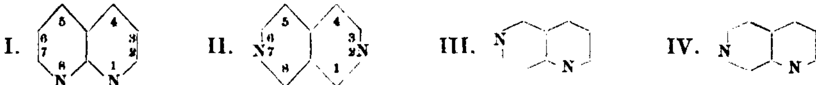
Mono-hydroxyäthylat $C_{10}H_{12}ON_2 = NC_8H_6N(C_2H_5)\cdot OH$. — Jodid $C_{10}H_{11}N_2\cdot I$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (HINSBERG, *A.* **292**, 246). Rote Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 146° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser.

6-Chlor-chinoxalin $C_8H_5N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus salzsaurem 4-Chlor-phenylendiamin-(1.2) und der Bariumsulfit-Verbindung des Glyoxals in Gegenwart von frisch gefälltem Bariumcarbonat (KOERNER, *R. A. L. Transunti* [3] **8**, 221; *B.* **17** Ref., 573). — Nadeln. F: 74°. Sublimiert schon bei gewöhnlicher Temperatur. Mit Wasserdampf flüchtig. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

2.3-Dichlor-chinoxalin $C_8H_4N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.3-Dioxy-chinoxalin (Syst. No. 3591) (HINSBERG, POLLAK, *B.* **29**, 784) oder von 1-Benzyl-2.3-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin (H., *A.* **292**, 257) mit Phosphorpentachlorid auf 160°. Aus 2-Oxy-chinoxalin (Syst. No. 3568) durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid (MOTYLEWSKI, *B.* **41**, 805). — Krystalle (aus Alkohol). F: 150°; leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser (H., P.). — Liefert beim Erhitzen mit o-Phenylendiamin in Gegenwart von etwas Natriumchlorid auf 120—130° Fluoflavin $C_6H_4\langle{N:C\cdot NH \atop N:C\cdot NH}\rangle C_6H_4$ (Syst. No. 4027) (H., P.).

6-Nitro-chinoxalin $C_8H_5O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 4-Nitro-phenylendiamin-(1.2) mit Glyoxal-Natriumdisulfit in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad (HINSBERG, *A.* **292**, 253; vgl. KOERNER, *B.* **17** Ref., 573). — Bräunliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 177° (H.), 176,5° (K.). Leicht löslich in Chloroform, mäßig in Alkohol und Äther, schwer in Wasser (H.).

5. ***Pyridinopyridine, Naphthyridine*** $C_8H_6N_2 = NC_8H_6N$, z. B. 1.8-Naphthyridin (Formel I). Zur Benennung und Bezifferung vgl. REISSERT, *B.* **26**, 2137, 2138. — Das 2.7-Naphthyridin (Formel II) wird von GABRIEL COLMAN (*B.* **35**, 1358) Copyrin genannt;



die eingezeichnete Bezifferung gilt auch für die von diesem Namen abgeleiteten Namen. — Als Chinopyrin-Derivate bezeichnet FELS (*B.* **37**, 2129) Verbindungen, von denen es noch unsicher ist, ob sie sich von 1.6-Naphthyridin (Formel III) oder vom 1.7-Naphthyridin (Formel IV) ableiten.

Naphthyridine sind bis zum Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuchs [1. I. 1910] nur in Form von Derivaten bekanntgeworden.

2. Stammkerne $C_9H_8N_2$.

1. ***3(bezw. 5)-Phenyl-pyrazol*** $C_9H_8N_2 = {HC \text{—} C\cdot C_6H_5 \atop HC\cdot NH\cdot N}$ bezw. ${HC{=}C\cdot C_6H_5 \atop HC:N\cdot NH}$.

B. Bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf Benzoylacetaldehyd in Äther oder von Hydrazinsulfat auf das Natriumsalz des Benzoylacetaldehyds in alkal. Lösung (KNORR, *A.* **279**, 254 Anm.; *B.* **28**, 691, 696; *J. pr.* [2] **53**, 127; BUCHNER, HACHUMIAN, *B.* **35**, 38). Beim Behandeln von 5-Phenyl-Δ^2-pyrazolin (S. 153) mit Brom in Chloroform (BU., HA.). Bei der Destillation von 5(bezw. 3)-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(3 bezw. 5) (SJOLLEMA, *A.* **279**, 251, 254; KN., *A.* **279**, 253 Anm. 3; BU., LEHMANN, *B.* **35**, 36) oder von 5(bezw. 3)-Phenyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.4 bezw. 4.5) (BU., FRITSCH, *B.* **26**, 258; SJO.; vgl. KN., *B.* **28**, 688). — Nadeln (aus Wasser). Besitzt süßlichen Geruch (SJO.). F: 78° (BU., FR.; SJO.; KN., *A.* **279**, 253 Anm. 3; *B.* **28**, 697). Kp: 310—315° (KN., *B.* **28**, 697); Kp_{759}: 305—307° (BU., LE.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (SJO.). Gibt mit Quecksilberchlorid und Silbersalzen Niederschläge (BU., FR.; SJO.). — Liefert beim Kochen mit Kaliumpermanganat-Lösung als Hauptprodukt Benzoesäure (WENGLEIN, Dissertation [Jena 1895], S. 28; vgl. KN., *J. pr.* [2] **53**, 129). Bei der Einw. von Brom in essigsaurer Lösung entsteht 4-Brom-3(bezw. 5)-phenyl-pyrazol (W.; KN., *B.* **28**, 698; vgl. v. AUWERS, SCHMIDT, *B.* **58** [1925], 534, 542; v. AU., OTTENS, *B.* **58**, 2073, 2078). Beim Behandeln mit roter rauchender Salpetersäure unter Kühlung

bildet sich salpetersaures 3(bezw. 5)-[x-Nitro-phenyl]-pyrazol (Bu., Ha.; vgl. W.; Kn., *B.* **28**, 698), in der Wärme entsteht 4(?)-Nitro-3(bezw. 5)-[x-nitro-phenyl]-pyrazol (Bu., Ha.). — $C_9H_8N_2 + HCl$. Krystallpulver. F: 144—145° (Bu., Fr.; vgl. Sjo.). — $2C_9H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbe Blättchen oder Prismen. Zersetzt sich bei 193°, erstarrt dann wieder und schmilzt erneut bei 218° (Bu., Fr.; vgl. Kn., *B.* **28**, 698; Sjo.). Schwer löslich (Bu., Fr.; W.). — Pikrat $C_9H_8N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 168° (Sjo.), 170—171° (W.; Kn., *B.* **28**, 698). Löslich in Wasser und Alkohol, schwerer in Äther (W.).

1-Methyl-3-phenyl-pyrazol $C_{10}H_{10}N_2 = \begin{matrix} HC & — & C\cdot C_6H_5 \\ \| & & \| \\ HC\cdot N(CH_3)\cdot N \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. v. Auwers, Schmidt, *B.* **58** [1925], 532, 539; v. Au., Mausolf, *B.* **60** [1927], 1730. — *B.* Bei der Destillation von 1.2-Dimethyl-3-phenyl-pyrazoliumjodid (Wenglein, Dissertation [Jena 1895], S. 24; vgl. Knorr, *B.* **28**, 698)[1]). — Krystalle. F: 53—54° (W.). Kp_{752}: 280° bis 281° (W.). — $2C_{10}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Blättchen (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich bei ca. 190° (W.; K.). — Pikrat $C_{10}H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 130—131° (W.).

1.2-Dimethyl-3-phenyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{11}H_{14}ON_2 = \begin{matrix} HC & — & C\cdot C_6H_5 \\ \| & & \| \\ HC\cdot N(CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot OH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC & = & C\cdot C_6H_5 \\ | & & | \\ HC{:}N(CH_3)(OH)\cdot N\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 3(bezw. 5)-Phenyl-pyrazol mit überschüssigem Methyljodid und Methanol im Rohr auf 110—120° (Wenglein, Dissertation [Jena 1895], S. 22; vgl. Knorr, *B.* **28**, 698). — Jodid $C_{11}H_{13}N_2\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). F: 156—157° (Zers.) (W.; K.). Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (W.). — $2C_{11}H_{13}N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Prismen. Zersetzt sich bei 224° (W.; K.).

1.3-Diphenyl-pyrazol $C_{15}H_{12}N_2 = \begin{matrix} HC & — & C\cdot C_6H_5 \\ \| & & \| \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Neben 1.5-Diphenyl-pyrazol bei der Destillation des aus Benzoylacetaldehyd und Phenylhydrazin in Äther bei längerem Stehen sich bildenden Reaktionsgemisches (Knorr, Duden, *B.* **26**, 115; vgl. Claisen, *A.* **278**, 263; v. Auwers, Schmidt, *B.* **58** [1925], 529, 538; v. Au., Mauss, *A.* **452** [1927], 183, 199). Aus 1.3-Diphenyl-pyrazolon-(5) beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid auf ca. 200° (K., D.) oder mit Phosphortribromid auf 180—200° (Stoermer, *B.* **36**, 3988). Beim Erhitzen von 1.3-Diphenyl-pyrazol-dicarbonsäure-(4.5) auf 200—250° (K., D.). — Nadeln (aus Ligroin oder Alkohol). F: 84—85° (K., D.; St.). Kp_{270}: 341—342° (korr.) (K., D.). Mit Wasserdampf leichter flüchtig als 1.5-Diphenyl-pyrazol (v. Au., Sch.; vgl. K., D.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol 1.3-Diphenyl-Δ^2-pyrazolin (S. 153) (K., D.; vgl. v. Au., *B.* **65** [1932], 833).

1.5-Diphenyl-pyrazol $C_{15}H_{12}N_2 = \begin{matrix} HC & = & C\cdot C_6H_5 \\ | & & | \\ HC{:}N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Bei der Destillation des aus Benzoylacetaldehyd und Phenylhydrazin in Äther entstehenden α-Oxo-γ-phenylhydrazono-α-phenyl-propans (Claisen, L. Fischer, *B.* **21**, 1139; vgl. v. Auwers, Schmidt, *B.* **58** [1925], 529, 539; v. Au., Mauss, *A.* **452** [1927], 183, 196). Beim Erhitzen von 1.5-Diphenyl-pyrazolon-(3) mit Phosphorpentasulfid auf 220° (Knorr, Duden, *B.* **26**, 109). Bei der Destillation von 1.5-Diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(3) (Beyer, Cl., *B.* **20**, 2187; Bischler, *B.* **25**, 3145) oder von 1.5-Diphenyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.4) (K., Laubmann, *B.* **22**, 176; vgl. K., D., *B.* **26**, 112). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder verd. Salzsäure). F: 55° (K., D., *B.* **26**, 113), 56° (Bey., Cl.; K., L.). Kp_{736}: 337° (korr.) (K., L.; K., D., *B.* **26**, 113). Mit Wasserdampf flüchtig (K., D., *B.* **26**, 110). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser (Bi.). Löslich in konz. Mineralsäuren (Bey., Cl.; Bi.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol 1.5-Diphenyl-Δ^2-pyrazolin (S. 154) (K., L.; vgl. K., D., *B.* **26**, 112, 113; v. Auwers, *B.* **65** [1932], 832). — $2C_{15}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rhombenförmige Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Wasser (Bi.).

1-Benzoyl-3-phenyl-pyrazol $C_{16}H_{12}ON_2 = \begin{matrix} HC & — & C\cdot C_6H_5 \\ \| & & \| \\ HC\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$. Zur Formulierung vgl. v. Auwers, Cauer, *J. pr.* [2] **126** [1930], 146, 177; v. Au., *A.* **508** [1934], 55; v. Au., Dietrich, *J. pr.* [2] **139** [1934], 65, 73. — *B.* Aus 3(bezw. 5)-Phenyl-pyrazol und Benzoylchlorid in äther. Lösung (Wenglein, Dissertation [Jena 1895], S. 26) oder nach Schotten-Baumann (Buchner, Fritsch, *B.* **26**, 258; Sjollema, *A.* **279**, 255). — Nadeln (aus Alkohol). F: 57—59° (B., F.), 59—60° (S.), 64—65° (W.).

---

[1]) Bei dieser Reaktion bildet sich auch das isomere 1-Methyl-5-phenyl-pyrazol (vgl. v. Auwers, Schmidt, *B.* **58** [1925], 534, 540).

3-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-amid $C_{10}H_9ON_3$ = HC——C·C_6H_5 / HC·N(CO·NH_2)·N. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, OTTENS, *B.* **58** [1925], 2075, 2077. — *B.* Beim Eintragen von Kaliumcyanat in eine konzentrierte wäßrige Lösung von salzsaurem 3(bezw. 5)-Phenyl-pyrazol (WENGLEIN, Dissertation [Jena 1895], S. 27; vgl. KNORR, *B.* **28**, 698). — Spieße (aus Alkohol). F: 137—139° (W.; K.), 142—143° (v. AU., O.).

5-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-amid $C_{10}H_9ON_3$ = HC=C·C_6H_5 / HC:N·N·CO·NH_2. Die von MOUREU, DELANGE, *Bl.* [3] **31**, 1338; *C. r.* **138**, 1341 als 5-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-amid beschriebene Verbindung $C_{10}H_9ON_3$ wurde von v. AUWERS, OTTENS, *B.* **58** [1925], 2060, 2066 als ein Gemisch der cis- und trans-Form des Phenylpropiolaldehyd-semicarbazons erkannt. Über die Eigenschaften des wirklichen 5-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-amids vgl. v. AU., O., *B.* **58** [1925], 2077.

5(bezw. 3)-Chlor-3(bezw. 5)-phenyl-pyrazol $C_9H_7N_2Cl$ = HC——C·C_6H_5 / ClC·NH·N bezw. HC=C·C_6H_5 / ClC:N·NH. *B.* Beim Erhitzen von 3-Phenyl-pyrazolon-(5) mit Phosphoroxychlorid in Benzol im Rohr auf 190—200° (MICHAELIS, RASSMANN, *A.* **352**, 159). — Nadeln (aus Wasser). F: 142° (MI., R.). Sublimierbar (MI., R.). Kp: 295° (MI., R.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, fast unlöslich in kaltem Wasser (MI., R.). Leicht löslich in konz. Säuren und verd. Alkalien (MI., R.). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 120° 4.5(bezw. 3.4)-Dichlor-3(bezw. 5)-phenyl-pyrazol (MI., R.). Bei der Einw. von Brom in Eisessig bildet sich 5(bezw. 3)-Chlor-4-brom-3(bezw. 5)-phenyl-pyrazol (MI., R.). Beim Behandeln mit Salpeterschwefelsäure entsteht 5(bezw. 3)-Chlor-3(bezw. 5)-[x-nitro-phenyl]-pyrazol (MI., R.). Beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° erhält man 1-Methyl-5-chlor-3-phenyl-pyrazol (MI., DORN, *A.* **352**, 169); erhitzt man mit Methyljodid in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung am Rückflußkühler, so entsteht ein Gemisch von 1-Methyl-5-chlor-3-phenyl-pyrazol und 1-Methyl-3-chlor-5-phenyl-pyrazol (v. AUWERS, MAUSS, *J. pr.* [2] **110** [1925], 210, 223; vgl. MI., D.). — $AgC_9H_6N_2Cl$. Blaßgelber Niederschlag (MI., R.). — $C_9H_7N_2Cl + HCl$. Nadeln. F: 131° (MI., R.). Wird durch Wasser sofort in die Komponenten zerlegt (MI., R.).

1-Methyl-5-chlor-3-phenyl-pyrazol $C_{10}H_9N_2Cl$ = HC——C·C_6H_5 / ClC·N(CH_3)·N. *B.* Beim Erhitzen von 5(bezw. 3)-Chlor-3(bezw. 5)-phenyl-pyrazol mit Methyljodid im Rohr auf 100° (MICHAELIS, DORN, *A.* **352**, 169). Aus 1-Methyl-3-phenyl-pyrazolon-(5) beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 160° (M., D.). — Blättchen (aus Ligroin). F: 62°. Kp: 296° bis 297° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, löslich in Ligroin, schwer löslich in Wasser. Löslich in konz. Salzsäure. — Verbindet sich mit Methyljodid erst bei tagelangem Erhitzen im Rohr auf 100° zu 1.2-Dimethyl-5-chlor-3-phenyl-pyrazoliumjodid. — $C_{10}H_9N_2Cl + HCl$. Pulver. F: 95°. Gibt leicht HCl ab. — $2C_{10}H_9N_2Cl + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). F: 193°.

1-Methyl-3-chlor-5-phenyl-pyrazol $C_{10}H_9N_2Cl$ = HC=C·C_6H_5 / ClC:N·N·CH_3. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, MAUSS, *J. pr.* [2] **110** [1925], 206. — *B.* Neben 1-Methyl-5-chlor-3-phenyl-pyrazol beim Erhitzen von 5(bezw. 3)-Chlor-3(bezw. 5)-phenyl-pyrazol mit Methyljodid in Gegenwart von Natriumäthylat-Lösung am Rückflußkühler (MICHAELIS, DORN, *A.* **352**, 172; vgl. v. AU., MAUSS). Beim Erhitzen von 1.2-Dimethyl-5-chlor-3-phenyl-pyrazoliumchlorid (Isoantipyrinchlorid) (MI., D.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 76° (MI., D.). — Verbindet sich mit Methyljodid bei 2-tägigem Erhitzen im Rohr auf 100° zu 1.2-Dimethyl-5-chlor-3-phenyl-pyrazoliumjodid (MI., D.; vgl. v. AU., MAUSS).

1.2-Dimethyl-5-chlor-3-phenyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{11}H_{13}ON_2Cl$ = HC——C·C_6H_5 / ClC·N(CH_3)·N(CH_3)·OH bezw. HC=C·C_6H_5 / ClC:N(CH_3)(OH)·N·CH_3. *B.* Das Chlorid (Isoantipyrinchlorid) entsteht neben etwas 1-Methyl-3-chlor-5-phenyl-pyrazol beim Erhitzen von 1.2-Dimethyl-3-phenyl-pyrazolon-(5) (Isoantipyrin) mit Phosphoroxychlorid am Rückflußkühler auf 130° (MICHAELIS, DORN, *A.* **352**, 184). Das Jodid bildet sich bei längerem Erhitzen von 1-Methyl-5-chlor-3-phenyl-pyrazol oder von 1-Methyl-3-chlor-5-phenyl-pyrazol mit Methyljodid im Rohr auf 100° (MI., D.; vgl. v. AUWERS, MAUSS, *J. pr.* [2] **110** [1925], 209, 211, 224). — Das Chlorid zerfällt beim Erhitzen in Methylchlorid und 1-Methyl-3-chlor-5-phenyl-

pyrazol (MI., D.; vgl. v. AU., MAUSS). Die Salze liefern beim Behandeln mit Alkalilauge Isoantipyrin, mit Kaliumhydrosulfid-Lösung 1.2-Dimethyl-3-phenyl-pyrazolthion-(5); dieses bildet sich auch bei der Einw. von Natriumthiosulfat auf das Chlorid (MI., D.). Natriumsulfit erzeugt aus dem Chlorid das Anhydrid des 1.2-Dimethyl-5-sulfo-3-phenyl-pyrazoliumhydroxyds (Syst. No. 3707) (MI., D.). — Chlorid, „Isoantipyrinchlorid" $C_{11}H_{12}ClN_2\cdot Cl + 2H_2O$. Pulver (aus Alkohol + Äther). Schmilzt wasserhaltig bei 70°, wasserfrei bei 130° (MI., D.). Hygroskopisch (MI., D.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, löslich in warmem Benzol und Ligroin (MI., D.). — Jodid $C_{11}H_{12}ClN_2\cdot I$. *B.* Aus dem Chlorid durch Behandlung mit Kaliumjodid in wäßr. Lösung (MI., D.). Nadeln (aus Alkohol). F: 167° (MI., D.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol (MI., D.). — $C_{11}H_{12}ClN_2\cdot I + 4I$. Rotviolette Blättchen (aus Alkohol). F: 105° (MI., D.). — $C_{11}H_{12}ClN_2\cdot Cl + HgCl_2$. Blättchen. F: 136° (MI., D.). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther (MI., D.). — $2C_{11}H_{12}ClN_2\cdot Cl + PtCl_4 + 2H_2O$. Goldglänzende Blättchen (aus Alkohol oder Wasser). F: 214° (MI., D.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Eisessig (MI., D.). — Pikrat $C_{11}H_{12}ClN_2\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Blättchen. F: 155° (MI., D.). Schwer löslich in Chloroform und Äther, leicht in Alkohol und Wasser (MI., D.).

5-Chlor-1.3-diphenyl-pyrazol $C_{15}H_{11}N_2Cl = \begin{matrix} HC\text{———}C\cdot C_6H_5 \\ ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 1.3-Diphenyl-pyrazolon-(5) mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 150—160° (MICHAELIS, WILLERT, *A.* **358**, 171). Aus 2-Methyl-1.3-diphenyl-pyrazolon-(5) durch Erhitzen mit Phosphoroxychlorid (unter intermediärer Bildung von 2-Methyl-5-chlor-1.3-diphenyl-pyrazoliumchlorid) (M., W.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 56° (ROJAHN, *B.* **55** [1922], 292; vgl. M., W.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, löslich in Äther (M., W.).

1-[3-Nitro-phenyl]-5-chlor-3-phenyl-pyrazol $C_{15}H_{10}O_2N_3Cl = \begin{matrix} HC\text{———}C\cdot C_6H_5 \\ ClC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Analog 5-Chlor-1.3-diphenyl-pyrazol (MICHAELIS, WILLERT, *A.* **358**, 180). — Blaßgelbe Nadeln. F: 105°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther.

3-Chlor-1.5-diphenyl-pyrazol $C_{15}H_{11}N_2Cl = \begin{matrix} HC{=\!=}C\cdot C_6H_5 \\ ClC:N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 1.5-Diphenyl-pyrazolon-(3) mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 200—220° (M., W., *A.* **358**, 161). Aus 2-Methyl-1.5-diphenyl-pyrazolon-(3) beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 160° (unter intermediärer Bildung von 2-Methyl-3-chlor-1.5-diphenyl-pyrazoliumchlorid) (M., W.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 64°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Chloroform, löslich in Äther.

1-[3-Nitro-phenyl]-3-chlor-5-phenyl-pyrazol $C_{15}H_{10}O_2N_3Cl = \begin{matrix} HC{=\!=}C\cdot C_6H_5 \\ ClC:N\cdot N\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-[3-Nitro-phenyl]-5-phenyl-pyrazolon-(3) mit Phosphoroxychlorid (M., W., *A.* **358**, 168). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 115°.

2-Methyl-5-chlor-1.3-diphenyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{16}H_{15}ON_2Cl = \begin{matrix} HC\text{———}C\cdot C_6H_5 \\ ClC\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot OH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC{=\!=\!=}C\cdot C_6H_5 \\ ClC:N(C_6H_5)(OH)\cdot N\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 5-Chlor-1.3-diphenyl-pyrazol mit Dimethylsulfat und Umsetzen des methylschwefelsauren Salzes mit Kaliumjodid (M., W., *A.* **358**, 172). — Chlorid $C_{16}H_{14}ClN_2\cdot Cl$. *B.* Aus dem Jodid durch Behandeln mit Silberchlorid (M., W.). Krystalle. F: 194°. — Jodid $C_{16}H_{14}ClN_2\cdot I$. Nadeln. F: 172°. Schwer löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol. — $2C_{16}H_{14}ClN_2\cdot Cl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln. F: 222°.

2-Methyl-1-[3-nitro-phenyl]-5-chlor-3-phenyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{16}H_{14}O_3N_3Cl = \begin{matrix} HC\text{———}C\cdot C_6H_5 \\ ClC\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N(CH_3)\cdot OH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC{=\!=\!=}C\cdot C_6H_5 \\ ClC:N(C_6H_4\cdot NO_2)(OH)\cdot N\cdot CH_3 \end{matrix}$. — Jodid $C_{16}H_{13}O_2ClN_3\cdot I$. *B.* Aus 1-[3-Nitro-phenyl]-5-chlor-3-phenyl-pyrazol durch aufeinanderfolgendes Behandeln mit Dimethylsulfat und Kaliumjodid (M., W., *A.* **358**, 180). Dunkelgelbe Nadeln. F: 172°.

2-Methyl-3-chlor-1.5-diphenyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{16}H_{15}ON_2Cl = \begin{matrix} HC{=\!=\!=}C\cdot C_6H_5 \\ ClC:N(CH_3)(OH)\cdot N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC\text{———}C\cdot C_6H_5 \\ ClC\cdot N(CH_3)\cdot N(C_6H_5)\cdot OH \end{matrix}$. *B.* Das Jodid entsteht durch aufeinanderfolgendes Behandeln von 3-Chlor-1.5-diphenyl-pyrazol mit Dimethylsulfat und Kaliumjodid (M., W., *A.* **358**, 162). — Chlorid $C_{16}H_{14}ClN_2\cdot Cl$. *B.* Beim Kochen der wäßr. Lösung des Jodids mit Silberchlorid und Verdunstenlassen der Lösung im Vakuumexsiccator (M., W.). Hygroskopisches Pulver (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei ca. 145°. In

feuchtem Zustand sehr zersetzlich. — Jodid $C_{16}H_{14}ClN_2\cdot I$. Krystalle (aus Wasser). F: 138°. — $2C_{16}H_{14}ClN_2\cdot Cl + PtCl_4$. Rote Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 288°. Unlöslich in Wasser.

2-Methyl-1-[3-nitro-phenyl]-3-chlor-5-phenyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{16}H_{14}O_3N_3Cl$ = HC═C·C_6H_5 / ClC:N(CH_3)(OH)·N·C_6H_4·NO_2 bezw. HC——C·C_6H_5 / ClC·N(CH_3)·N·(C_6H_4·NO_2)·OH. — Jodid $C_{16}H_{13}O_2ClN_3\cdot I$. *B.* Aus 1-[3-Nitro-phenyl]-3-chlor-5-phenyl-pyrazol durch aufeinanderfolgendes Behandeln mit Dimethylsulfat und Kaliumjodid (M., W., *A.* **358**, 168). Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 169°.

4.5 (bezw. 3.4)-Dichlor-3 (bezw. 5)-phenyl-pyrazol $C_9H_6N_2Cl_2$ = ClC——C·C_6H_5 / ClC·NH·N bezw. ClC═C·C_6H_5 / ClC:N·NH. *B.* Beim Erhitzen von 5(bezw. 3)-Chlor-3(bezw. 5) phenyl-pyrazol mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 120° (MICHAELIS, RASSMANN, *A.* **352**, 160). — Krystalle (aus Wasser). F: 95—96°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, fast unlöslich in kaltem Wasser.

1-Methyl-4.5-dichlor-3-phenyl-pyrazol $C_{10}H_8N_2Cl_2$ = ClC——C·C_6H_5 / ClC·N(CH_3)·N. *B.* Beim Erhitzen von 1-Methyl-5-chlor-3-phenyl-pyrazol mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 140° (MICHAELIS, DORN, *A.* **352**, 173). — Krystalle. F: 25,5°. Kp: 317° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser.

4-Brom-3 (bezw. 5)-phenyl-pyrazol $C_9H_7N_2Br$ = BrC——C·C_6H_5 / HC·NH·N bezw. BrC═C·C_6H_5 / HC:N·NH. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, SCHMIDT, *B.* **58** [1925], 534, 542; v. AU., OTTENS, *B.* **58**, 2073, 2078. — *B.* Aus 3(bezw. 5)-Phenyl-pyrazol und Brom in essigsaurer Lösung (WENGLEIN, Dissertation [Jena 1895], S. 26; KNORR, *B.* **28**, 698). — Prismen (aus Eisessig). F: 116—117° (W.; K.).

5 (bezw. 3)-Chlor-4-brom-3 (bezw. 5)-phenyl-pyrazol $C_9H_6N_2ClBr$ = BrC——C·C_6H_5 / ClC·NH·N bezw. BrC═C·C_6H_5 / ClC:N·NH. *B.* Aus 5(bezw. 3)-Chlor-3(bezw. 5)-phenyl-pyrazol und Brom in Eisessig (MICHAELIS, RASSMANN, *A.* **352**, 161). — Nadeln (aus Alkohol). F: 90°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Nitrierung 5(bezw. 3)-Chlor-4-brom-(3 bezw. 5)-[x-nitro-phenyl]-pyrazol.

1-Methyl-5-chlor-4-brom-3-phenyl-pyrazol $C_{10}H_8N_2ClBr$ = BrC——C·C_6H_5 / ClC·N(CH_3)·N. *B.* Aus 1-Methyl-5-chlor-3-phenyl-pyrazol bei der Einw. von Brom in Eisessig oder durch Behandeln mit überschüssigem Brom in Petroläther und Erwärmen des entstandenen Bromadditionsprodukts (s. u.) mit Natronlauge (MICHAELIS, DORN, *A.* **352**, 174, 175). — Nadeln (aus Alkohol). F: 65°. Leicht löslich in Äther, löslich in Alkohol. — $C_{10}H_8N_2ClBr + 2Br$. Gelbes Pulver. F: 103°.

1-Methyl-5-chlor-4-jod-3-phenyl-pyrazol $C_{10}H_8N_2ClI$ = IC——C·C_6H_5 / ClC·N(CH_3)·N. *B.* Beim Erhitzen von 1-Methyl-5-chlor-3-phenyl-pyrazol mit Jod in Eisessig bei Gegenwart von Jodsäure auf dem Wasserbad (M., D., *A.* **352**, 175). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 105°.

3 (bezw. 5)-[x-Nitro-phenyl]-pyrazol $C_9H_7O_2N_3$ = HC——C·C_6H_4·NO_2 / HC·NH·N bezw. HC═C·C_6H_4·NO_2 / HC:N·NH. *B.* Durch Eintragen von 3(bezw. 5)-Phenyl-pyrazol in rote rauchende Salpetersäure unter Kühlung und Zersetzen des entstandenen Nitrats durch viel Wasser oder warme Natronlauge (BUCHNER, HACHUMIAN, *B.* **35**, 38; vgl. WENGLEIN, Dissertation [Jena 1895], S. 21; KNORR, *B.* **28**, 698). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 192° (B., H.), 192° bis 193° (W.; K.). — $C_9H_7O_2N_3 + HNO_3$. Blaßgelbe Nadeln (aus verd. Salpetersäure). Zersetzt sich bei 182—184° (B., H.).

5 (bezw. 3) - Chlor - 3 (bezw. 5) - [x - nitro - phenyl] - pyrazol $C_9H_6O_2N_3Cl$ = $\begin{matrix} HC\text{——}C\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \\ ClC\cdot NH\cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC{=}C\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \\ ClC:N\cdot NH \end{matrix}$. *B.* Bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure auf 5(bezw. 3)-Chlor-3(bezw. 5)-phenyl-pyrazol (MICHAELIS, RASSMANN, *A.* **352**, 162). — Gelbgrüne Nadeln (aus Wasser). F: 180°. Leicht löslich in Alkohol und Äther; löslich in siedendem Wasser. — Liefert bei der Einw. von Brom in Eisessig 5(bezw. 3)-Chlor-4-brom-3(bezw. 5)-[x-nitro-phenyl]-pyrazol.

5 (bezw. 3)-Chlor-4-brom-3 (bezw. 5)-[x-nitro-phenyl]-pyrazol $C_9H_5O_2N_3ClBr$ = $\begin{matrix} BrC\text{——}C\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \\ ClC\cdot NH\cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} BrC{=}C\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \\ ClC:N\cdot NH \end{matrix}$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf 5(bezw. 3)-Chlor-3(bezw. 5)-[x-nitro-phenyl]-pyrazol in Eisessig (M., R., *A.* **352**, 162). Beim Nitrieren von 5(bezw. 3)-Chlor-4-brom-3(bezw. 5)-phenyl-pyrazol (M., R.). — Gelbe Nadeln. F: 130°.

4 (?) - Nitro - 3 (bezw. 5) - [x - nitro - phenyl] - pyrazol $C_9H_6O_4N_4$ = $\begin{matrix} O_2N\cdot C\text{——}C\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \\ HC\cdot NH\cdot N \end{matrix}$ (?) bezw. $\begin{matrix} O_2N\cdot C{=}C\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \\ HC:N\cdot NH \end{matrix}$ (?). *B.* Beim Erwärmen von 3(bezw. 5)-Phenyl-pyrazol mit roter rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbad (BUCHNER, HACHUMIAN, *B.* **35**, 39). — Nadeln (aus Alkohol). F: 212° (Zers.). — $NaC_9H_5O_4N_4$. Citronengelbe Nadeln. Verpufft beim Erhitzen.

2. ***4-Phenyl-pyrazol*** $C_9H_8N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\text{——}CH \\ HC\cdot NH\cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus 4-Phenyl-$\Delta^2$-pyrazolin (S. 154) durch Oxydation mit Luft oder beim Erhitzen in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre auf 230—240° (BUCHNER, PERKEL, *B.* **36**, 3777, 3778). Beim Behandeln von salzsaurem 4-Phenyl-Δ^2-pyrazolin mit Brom in wäßr. Lösung (BUCH., DESSAUER, *B.* **26**, 261). Beim Erhitzen von 4-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(3 bezw. 5) (KNORR, *B.* **28**, 700; v. PECHMANN, BURKARD, *B.* **33**, 3596) oder von 4-Phenyl-pyrazol-dicarbonsäure-(3.5) (BUCH., DE.; BUCH., VON DER HEIDE, *B.* **35**, 34; BEHAGHEL, BUCH., *B.* **35**, 34). Beim Erhitzen der Silbersalze der beiden stereoisomeren Formen der 4-Phenyl-Δ^2-pyrazolin-dicarbonsäure-(3.5) im Kohlendioxydstrom (BUCH., DE.; BUCH., PAPENDIECK, *B.* **28**, 223, 224; vgl. BUCH., SCHRÖDER, *B.* **35**, 782, 785). — Blättchen (aus Alkohol). F: 228° (BUCH., DE.; K.; v. PECH., BUR.). Sublimierbar (K.). Gibt mit ammoniakalischer Silber-Lösung einen farblosen Niederschlag (BUCH., DE.). — Gibt bei Behandlung mit rauchender Salpetersäure ein Gemisch von Nitroverbindungen, aus denen ein Dinitroderivat (hellgelbe Nadeln; F: 208—209°) isoliert werden konnte. Überführung des Nitrierungsgemisches in Pyrazol-carbonsäure-(4): BE., BUCH.; vgl. BUCH., *B.* **27**, 3249. — $C_9H_8N_2+HCl$. Nadeln. F: ca. 215—218° (BUCH., DE.). — $2C_9H_8N_2+2HCl+PtCl_4$. Orangerote Krystalle. F: 287° (Zers.) (BUCH., DE.).

3. ***2-Phenyl-imidazol, 2-Phenyl-glyoxalin*** $C_9H_8N_2$ = $\begin{matrix} HC\text{—}N \\ HC\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!C\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Destillation von 2-Phenyl-imidazol-dicarbonsäure-(4.5) (MAQUENNE, *C. r.* **111**, 741, 742; *A. ch.* [6] **24**, 543). — Blättchen (aus Benzol). F: 148°; Kp: ca. 340° (unkorr.) (M.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser und Benzol (M.). — Liefert beim Behandeln mit diazotiertem Benzidin Diphenyl-4.4'-bis{⟨azo 4(bezw. 5)⟩-[2-phenyl-imidazol]} (Syst. No. 3569) (BURIAN, *B.* **37**, 700; vgl. FARGHER, PYMAN, *Soc.* **115** [1919], 217). — $2C_9H_8N_2+2HCl+PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser (M.). — Oxalat $2C_9H_8N_2+C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (M.).

4. ***4(bezw. 5)-Phenyl-imidazol, 4(bezw. 5)-Phenyl-glyoxalin*** $C_9H_8N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\text{—}N \\ HC\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!CH$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot NH \\ HC\text{—}N \end{matrix}\!\!>\!CH$. *B.* Bei allmählichem Zusatz einer Lösung von Phenylglyoxal in 40%igem Formaldehyd zu konzentriertem wäßrigem Ammoniak unter Kühlung (PINNER, *B.* **35**, 4135). — Blättchen (aus Wasser). F: 128—129°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in Benzol und heißem Wasser. — Beständig gegen kochende Kalilauge. Läßt sich durch Erwärmen mit überschüssigem Methyljodid in (nicht näher beschriebenes) 1.3-Dimethyl-4-phenyl-imidazoliumjodid überführen, das beim Erwärmen mit Kalilauge Methylamin abspaltet. — $2C_9H_8N_2+2HCl+PtCl_4+3H_2O$. Orangerote Prismen. Verliert bei 120° 2 Mol H_2O. F: 215° (Zers.).

1-Äthyl-4(oder 5)-phenyl-imidazol $C_{11}H_{12}N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\text{——}N \\ HC\cdot N(C_2H_5) \end{matrix}\!\!>\!CH$ oder $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot N(C_2H_5) \\ HC\text{——}N \end{matrix}\!\!>\!CH$ oder Gemisch beider. *B.* Neben nicht näher beschriebenem 1.3-Diäthyl-4-phenyl-imidazoliumbromid beim Erhitzen von 4(bezw. 5)-Phenyl-imidazol mit über-

schüssigem Äthylbromid und etwas Alkohol auf 100° (P., *B.* **38**, 1535). — Löslich in Äther. — $2C_{11}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Blätter. F: 197° (Zers.). Löslich in heißem Wasser.

5. ***1-Methyl-phthalazin*** $C_9H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten bei längerem Kochen von 4-Chlor-1-methyl-phthalazin mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* **30**, 3026, 3028). — Stäbchen (aus Ligroin) von bitterem Geschmack. Hygroskopisch. F: 74,5°. Kp_{25}: 204°; $Kp_{ca.\ 40}$: 210—213°; Kp: 322—324° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in heißem Ligroin. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam 1-Methyl-1.2.3.4-tetrahydro-phthalazin (S. 109). Bei der Einw. von Zink und Salzsäure entstehen 1-Methyl-isoindol (Bd. XX, S. 317) und Ammoniak. Verbindet sich mit Methyljodid in Methanol zu 1-Methyl-phthalazin-jodmethylat-(3). Kondensiert sich mit Chloral bei ca. 60° zu 1-[γ.γ.γ-Trichlor-β-oxy-propyl]-phthalazin (Syst. No. 3510). Beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid in einer Kohlendioxydatmosphäre auf 200—210° bildet sich 1-[1.3-Dioxo-hydrindyl-(2)]-phthalazin (Syst. No. 3601). — $C_9H_8N_2 + HCl$ (bei 100°). Krystalle (aus Alkohol). F: 222—223° (Zers.). — $C_9H_8N_2 + HI$ (bei 100°). Blaßgelbe Nadeln und Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 287°. — $2C_9H_8N_2 + H_2Cr_2O_7$ (bei 100°). Orangerote Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 170°. — $C_9H_8N_2 + HNO_3$ (bei 100°). Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 159°. — $C_9H_8N_2 + HCl + AuCl_3$ (bei 100°). Citronengelbe Krystalle. F: 175° (Zers.). — $2C_9H_8N_2 + H_4Fe(CN)_6$ (bei 100°). Orangerote Blättchen. Schmilzt noch nicht bei 290°. Schwer löslich. — $2C_9H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Hellgelbe Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 240°. Sehr schwer löslich. — Pikrat $C_9H_8N_2 + C_6H_3O_7N_3$ (bei 100°). Citronengelbe Nadeln. F: 205° (Zers.).

1-Methyl-phthalazin-hydroxymethylat-(3) $C_{10}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. — Jodid $C_{10}H_{11}N_2 \cdot I$. *B.* Bei der Einw. von Methyljodid auf 1-Methyl-phthalazin in Methanol (G., E., *B.* **30**, 3031). Citronengelbe Krystalle (aus Methanol + Äther). F: 142—143° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol. Die wäßr. Lösung ist farblos. Liefert beim Kochen mit Kalilauge 1.3-Dimethyl-3.4-dihydro-phthalazin (S. 155) und 1.3-Dimethyl-phthalazon-(4) (Syst. No. 3568).

4-Chlor-1-methyl-phthalazin $C_9H_7N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1-Methyl-phthalazon-(4) mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (GABRIEL, NEUMANN, *B.* **26**, 708; G., ESCHENBACH, *B.* **30**, 3025). — Nadeln (aus Wasser). F: 130° (G., N.). Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln und in verd. Säuren (G., N.). — Liefert beim Behandeln mit Zink und Salzsäure 1-Methyl-isoindol (Bd. XX, S. 317) (G., N.). Bei längerem Erhitzen mit Zinn und rauchender Salzsäure entsteht 1-Methyl-isoindol-dihydrid-(1.3) (Bd. XX, S. 282) (G., N.). Die Einw. von Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor liefert bei 1-stündigem Kochen 4-Jod-1-methyl-phthalazin, bei längerem Kochen 1-Methyl-phthalazin, 1-Methyl-isoindol und etwas 1-Methyl-phthalazon-(4) (Syst. No. 3568) (G., E.), während beim Erhitzen auf 200° nur 1-Methyl-isoindol erhalten wird (G., N.). Liefert beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung 4-Äthoxy-1-methyl-phthalazin (Syst. No. 3510) (G., N.). — Salze: G., E. — $C_9H_7N_2Cl + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe Nadeln. F: 149—150°. — $2C_9H_7N_2Cl + H_4Fe(CN)_6$. Rote Tafeln. — $2C_9H_7N_2Cl + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln. Schmilzt noch nicht bei 280°. — Pikrat $C_9H_7N_2Cl + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 154°. Schwer löslich.

4-Jod-1-methyl-phthalazin $C_9H_7N_2I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 1-stündigem Kochen von 4-Chlor-1-methyl-phthalazin mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* **30**, 3026). — Nadeln (aus Wasser). F: 116° (Rotfärbung). — Geht bei längerem Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor in 1-Methyl-phthalazin über. — $2C_9H_7N_2I + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. Schmilzt noch nicht bei 280°. Sehr schwer löslich.

6. ***2-Methyl-chinazolin*** $C_9H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Acetamino-benzaldehyd und konzentriertem alkoholischem Ammoniak (BISCHLER, *B.* **24**, 507; B., LANG, *B.* **28**, 280, 281). Bei der Einw. von Natriumferricyanid auf 2-Methyl-3.4-dihydro-chinazolin in verd. Kalilauge (GABRIEL, *B.* **36**, 810). — Blaßgelbe Nadeln (aus Petroläther). Hygroskopisch (B.; B., L.). F: 35,5° (B.; B., L.), 41° bis 42° (G.). Kp_{712}: 235° (B.); Kp_{722}: 237—239° (B., L.); $Kp_{768,5}$: 247,5—248° (G.). Löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und verd. Säuren (B., L.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig oder Schwefelsäure 2-Methyl-chinazolon-(4) (Syst. No. 3568) (B., L.). — $C_9H_8N_2 + HCl$ (bei 100°). Gelb, krystallinisch. Leicht löslich

in Alkohol und Wasser (B.). — $2C_9H_8N_2 + HCl + 2HgCl_2 + H_2O$. Krystallinisch (B., L.). — $2C_9H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Gelb, krystallinisch (B.). — $2C_9H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 4C_2H_5 \cdot OH$. Gelbrote Blättchen (B., L.) — Pikrat $C_9H_8N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelb, krystallinisch (B., L.).

4.Bz.Bz.Bz-Tetrachlor-2-methyl-chinazolin $C_9H_4N_2Cl_4 = NC_8HCl_4(CH_3)N$. *B.* Bei längerem Erhitzen von 2-Methyl-chinazolon-(4) mit Phosphorpentachlorid und Phosphortrichlorid im Rohr auf 170° (Dehoff, *J. pr.* [2] **42**, 352; vgl. Bogert, May, *Am. Soc.* **31**, 511). Beim Erhitzen von 2.3-Dimethyl-chinazolon-(4) mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid (B., M., *Am. Soc.* **31**, 512). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Benzol). F: 124—125° (D.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Benzol und verd. Alkohol (D.). — Liefert beim Erhitzen mit Eisessig-Jodwasserstoffsäure im Rohr auf 200—210° 2-Methyl-chinazolon-(4) (D.). Beim Abdampfen mit alkoh. Kalilauge erhält man Bz.Bz.Bz-Trichlor-4-äthoxy-2-methyl-chinazolin (Syst. No. 3510) und Bz.Bz.Bz-Trichlor-2-methyl-chinazolon-(4) (Syst. No. 3568) (D.; vgl. B., M.).

7. ***6-Methyl-chinazolin*** $C_9H_8N_2$, Formel I.

4-Chlor-6-methyl-chinazolin $C_9H_7N_2Cl$, Formel II. *B.* Durch 1-stündiges Kochen von 6-Methyl-chinazolon-(4) mit Phosphoroxychlorid (Gabriel, Colman, *B.* **38**, 3560 Anm. 1). — Nadeln (aus Ligroin oder Petroläther). F: 107—108°. — Gibt beim Behandeln mit rauchender Jodwasserstoffsäure 6-Methyl-chinazolon-(4).

8. ***8-Methyl-chinazolin*** $C_9H_8N_2$, Formel III.

4-Chlor-8-methyl-chinazolin $C_9H_7N_2Cl$, Formel IV. *B.* Durch 1-stündiges Kochen von 8-Methyl-chinazolon-(4) mit Phosphoroxychlorid (Gabriel, Colman, *B.* **38**, 3560 Anm. 1). — Nadeln (aus Ligroin oder Petroläther). F: 130°. — Gibt beim Behandeln mit rauchender Jodwasserstoffsäure 8-Methyl-chinazolon-(4).

2.4-Dichlor-8-methyl-chinazolin $C_9H_6N_2Cl_2$, Formel V. *B.* Beim Erwärmen von 2.4-Dioxo-8-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid (Jürgens, *B.* **40**, 4414). — Flocken (aus absol. Äther). F: 140°. — Liefert beim Erwärmen mit Jodwasserstoff-Eisessig 8-Methyl-3.4-dihydro-chinazolin (S. 156).

9. ***6-Methyl-chinoxalin***, Toluchinoxalin $C_9H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Glyoxal und 3.4-Diamino-toluol in wäßr. Lösung (Koerner, *R. A. L. Transunti* [4] **8**, 220, 221; *B.* **17** Ref., 573; Hinsberg, *B.* **17**, 321; *A.* **237**, 336). — Flüssigkeit. Kp_{748}: 248° (K.); Kp: 245° (unkorr.) (H., *A.* **237**, 337). D_4^{20}: 1,1164; $D_4^{18,4}$: 1,1180 (Brühl, *Ph. Ch.* **22**, 390). $n_\alpha^{18,4}$: 1,6121; $n_D^{18,4}$: 1,6211; $n_\gamma^{18,4}$: 1,6720 (B.). Löslich in jedem Verhältnis in Äther, Alkohol, Benzol und kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heißem Wasser (H., *B.* **17**, 321; *A.* **237**, 337). — Beständig gegen salpetrige Säure (H., *B.* **17**, 322; *A.* **237**, 337). — $C_9H_8N_2 + 2Br$. Gelbe Nadeln (aus Chloroform). Zersetzt sich bei 170°; schwer löslich in Chloroform; spaltet beim Kochen mit Wasser oder bei Einw. von Alkalien oder schwefliger Säure Brom ab (H., *A.* **237**, 338). — $C_9H_8N_2 + 2NaHSO_3 + 2H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol; spaltet beim Erwärmen auf 100° schweflige Säure ab (H., *A.* **237**, 336). — $2C_9H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser und Alkohol (H., *A.* **237**, 338). — Oxalat $2C_9H_8N_2 + C_2H_2O_4$. Nadeln (aus Wasser). F: 135—136°; schwer löslich in kaltem Wasser; wird durch warmes Wasser hydrolysiert (H., *B.* **17**, 321; *A.* **237**, 338).

Mono-hydroxyäthylat $C_{11}H_{14}ON_2 = NC_8H_5(CH_3)N(C_2H_5) \cdot OH$. — Jodid $C_{11}H_{13}N_2 \cdot I$. *B.* Aus 6-Methyl-chinoxalin und Äthyljodid (Hinsberg, *A.* **237**, 339; **292**, 246). Gelbrote Krystalle. F: ca. 176° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Chloroform.

3-Chlor-6-methyl-chinoxalin $C_9H_7N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Hinsberg, *A.* **248**, 77. — *B.* Beim Erhitzen von 3-Oxo-6-methyl-3.4-dihydro-chinoxalin mit etwas mehr als 1 Mol Phosphorpentachlorid auf 140—150° (Leuckart, Hermann, *B.* **20**, 29). — Nadeln (aus Alkohol). F: 77° (L., H.). Mit Wasserdampf flüchtig (L., H.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol (L., H.). Bildet bei Einw. von konz. Säuren Salze, die durch Wasser zersetzt werden (L., H.). — Liefert beim Erhitzen mit Natriummethylat-Lösung 3-Methoxy-6-methyl-chinoxalin (Syst. No. 3510), beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 3-Äthoxy-6-methyl-chinoxalin (L., H.).

2.3-Dichlor-6-methyl-chinoxalin $C_9H_6N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.3-Dioxo-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin mit 2 Mol Phosphorpentachlorid auf 160—180° (HINSBERG, *B.* **16**, 1532; *A.* **237**, 350). — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 114—115°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Chloroform und Äther. — Wird beim Kochen mit Wasser oder wäßr. Alkalilauge nicht verändert; bei anhaltendem Kochen mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge entsteht 2.3-Dioxo-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin.

10. ***3-α-Pyrryl-pyridin, 2-β-Pyridyl-pyrrol, Nornicotyrin*** $C_9H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Destillieren von N-β-Pyridyl-pyrrol durch ein dunkelrotglühendes Rohr (PICTET, CRÉPIEUX, *B.* **28**, 1909; P., *C. r.* **137**, 861; vgl. EHRENSTEIN, *Ar.* **1931**, 632, 633, 651). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 100—102° (E.; vgl. P., C.; P.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin und Wasser (P., C.; vgl. E.). Die Lösungen in Alkohol und Äther fluorescieren blau (P., C.). — Verbindet sich mit Methyljodid bei gewöhnlicher Temperatur zu Nornicotyrin-jodmethylat (P., C.). Beim Erwärmen der Kaliumverbindung mit überschüssigem Methyljodid und Methanol im Rohr im Wasserbad entsteht Nicotyrin-Py-jodmethylat (P., C.; P.). — Gibt mit warmer verdünnter Ferrichlorid-Lösung eine orangerote Färbung (P., C.). Färbt in salzsäurehaltiger alkoh. Lösung einen Fichtenspan dunkelblau (P., C.). — Kaliumverbindung. *B.* Aus Nornicotyrin und Kalium in der Wärme (P., C.; P.). Krystallinisch. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. F: 178—179° (P., C.). — $2C_9H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 150° (P., C.). — Pikrat $C_9H_8N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Wasser oder Alkohol). F: 202—203° (E.; vgl. P., C.).

3-α-Pyrryl-pyridin-hydroxymethylat, Nornicotyrin-hydroxymethylat $C_{10}H_{12}ON_2 = (HO)(CH_3)NC_5H_4 \cdot C_4H_3NH$. — Jodid $C_{10}H_{11}N_2 \cdot I$. *B.* Aus Nornicotyrin und Methyljodid bei gewöhnlicher Temperatur (PICTET, CRÉPIEUX, *B.* **28**, 1910, 1912). Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 170—171°. Gibt eine blaugrüne Fichtenspanreaktion.

3-[N-Methyl-α-pyrryl]-pyridin, 1-Methyl-2-β-pyridyl-pyrrol, Nicotyrin $C_{10}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation von Nicotyrin-Py-jodmethylat mit Kalk (PICTET, *C. r.* **137**, 861; P., ROTSCHY, *B.* **37**, 1227). Aus l-Nicotin neben anderen Produkten beim Erhitzen mit Silberoxyd und Wasser im Wasserbad (BLAU, *B.* **27**, 2537; P., *B.* **38**, 1951), in geringer Menge beim Behandeln mit Silberacetat in Wasser (TAFEL, *B.* **25**, 1623; vgl. B.) oder mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung in der Wärme (CAHOURS, ÉTARD, *C. r.* **90**, 279; *Bl.* [2] **34**, 454; vgl. B.). Aus Thionicotyrin $(C_{10}H_9N_2)_2S$ (Syst. No. 3510) bei der trocknen Destillation mit Kupfer (CA., ÉT., *C. r.* **90**, 276; *Bl.* [2] **34**, 452). — Öl von charakteristischem Geruch (CA., ÉT.; P., R.). Ist bei —20° noch flüssig (CA., ÉT.). Kp_{15}: 150° (korr.); Kp_{744}: 280—281° (korr.) (B.). Kp: 274—275° (CA., ÉT.), 276° (P., *C. r.* **137**, 861). D^{13}: 1,124 (CA., ÉT.). Sehr schwer löslich in Wasser (CA., ÉT.; P., R.), löslich in Alkohol (CA., ÉT.). — Färbt sich beim Aufbewahren braun (CA., ÉT.). Liefert bei der Einw. von Jod in verd. Natronlauge Jodnicotyrin (P., *C. r.* **137**, 861; P., CRÉPIEUX, *B.* **31**, 2019). Verbindet sich mit Methyljodid schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Nicotyrin-Py-jodmethylat (B.). — Gibt eine grüne bis blaugrüne Fichtenspanreaktion (B.; P., R.). — $C_{10}H_{10}N_2 + HCl + HgCl_2$. Blättchen (CA., ÉT.). — $2C_{10}H_{10}N_2 + H_3Fe(CN)_6 + 2H_2O$. Nadeln (CA., ÉT.). — $2C_{10}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ (CA., ÉT.; vgl. B.). Rotbraune Tafeln (aus Wasser) (CA., ÉT.); orangerote Nadeln (P., R.). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 159—160° (B.). Schwer löslich (B.). — Pikrat $C_{10}H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Wasser) (P., R.). F: 170—171° (SPÄTH, KUFFNER, *B.* **68** [1935], 497; vgl. B.; P., R.).

3-[N-Methyl-α-pyrryl]-pyridin-hydroxymethylat, Nicotyrin-Py-hydroxymethylat $C_{11}H_{14}ON_2 = (HO)(CH_3)NC_5H_4 \cdot C_4H_3N \cdot CH_3$. — Jodid $C_{11}H_{13}N_2 \cdot I$. *B.* Beim Erwärmen der Kaliumverbindung des Nornicotyrins mit überschüssigem Methyljodid und Methanol im Rohr im Wasserbad (PICTET, CRÉPIEUX, *B.* **28**, 1911; P., *C. r.* **137**, 861). Aus Nicotyrin und Methyljodid bei gewöhnlicher Temperatur (BLAU, *B.* **27**, 2539). Hellgelbe Nadeln (aus Methanol, Alkohol oder Wasser). F: 211—213° (B.; vgl. P., C.; P.). Ziemlich schwer löslich in Methanol, Alkohol und Wasser in der Kälte, leicht in der Wärme (B.). Liefert bei der Destillation mit Kalk Nicotyrin (P.; P., ROTSCHY, *B.* **37**, 1227). Gibt eine grüne Fichtenspanreaktion (P., C.).

3-[N-Methyl-α-pyrryl]-pyridin-hydroxyäthylat, Nicotyrin-Py-hydroxyäthylat $C_{12}H_{16}ON_2 = (HO)(C_2H_5)NC_5H_4 \cdot C_4H_3N \cdot CH_3$. — Jodid $C_{12}H_{15}N_2 \cdot I$. *B.* Aus Nicotyrin und Äthyljodid (BLAU, *B.* **27**, 2539). Gelbe Krystalle. F: 173,5—174,5°.

3-[1-Methyl-4(?)-jod-pyrryl-(2)]-pyridin, 1-Methyl-4(?)-jod-2-β-pyridyl-pyrrol, Jodnicotyrin $C_{10}H_9N_2I$ = $\begin{matrix} HC & — & CI \\ NC_5H_4\cdot C\cdot N(CH_3)\cdot CH \end{matrix}$ (?). *B.* Aus Nicotyrin und Jod in verd. Natronlauge (PICTET, CRÉPIEUX, *B.* **31**, 2019; P., *C. r.* **137**, 861). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 110° (P., C.; P.). Mit Wasserdampf langsam flüchtig (P., C.). Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Alkohol, Äther, Benzol und heißem Wasser, fast unlöslich in Ligroin (P., C.). Die Lösung in verd. Mineralsäuren ist gelb (P., C.). — Liefert bei der Einw. von Zinkstaub und Natronlauge Nicotyrin zurück (P., C.). Beim Erwärmen mit Zink und verd. Salzsäure (P., C.) oder Zinn und Salzsäure (P.) entsteht Dihydronicotyrin (S. 166). — Färbt in alkoholisch-salzsaurer Lösung einen Fichtenspan grün (P., C.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Hellgelbe Nadeln. F: 155° (P., C.). — Chloroplatinat. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 171° (Zers.) (P., C.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 124° (P., C.).

3-[1-Methyl-4(?)-jod-pyrryl-(2)]-pyridin-hydroxymethylat, Jodnicotyrin-Py-hydroxymethylat $C_{11}H_{13}ON_2I = (HO)(CH_3)NC_5H_4\cdot C_4H_2IN\cdot CH_3$. — Jodid $C_{11}H_{12}IN_2\cdot I$. *B.* Beim Erwärmen von Jodnicotyrin mit überschüssigem Methyljodid (PICTET, CRÉPIEUX, *B.* **31**, 2020). Hellgelbe Nadeln (aus Methanol). F: 196—197°.

3. Stammkerne $C_{10}H_{10}N_2$.

1. ***4-Benzal-Δ²-pyrazolin*** $C_{10}H_{10}N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:C & — & CH \\ & H_2C\cdot NH\cdot N \end{matrix}$.

1-Phenyl-4(?)-benzal-Δ²-pyrazolin $C_{16}H_{14}N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CH:C & — & CH \\ & H_2C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$ (?).

a) Farblose Modifikation. *B.* Man erhitzt 1-Phenyl-Δ²-pyrazolin mit Benzaldehyd 1 Stde. lang auf 120° und dann 3 Stdn. auf 200° (CURTIUS, WIRSING, *J. pr.* [2] **50**, 550). — Weißes Pulver (aus Benzol). F: 235°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol.

b) Gelbe Modifikation. *B.* Bei 8-stdg. Kochen von 1-Phenyl-Δ²-pyrazolin mit Benzaldehyd (C., W., *J. pr.* [2] **50**, 550). — Ockergelbes Pulver. Zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt. Leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Äther.

2. ***3 (bezw. 5)-Methyl-4-phenyl-pyrazol*** $C_{10}H_{10}N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C & — & C\cdot CH_3 \\ HC\cdot NH\cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C & = & C\cdot CH_3 \\ HC:N\cdot NH \end{matrix}$.

3-Methyl-1.4-diphenyl-pyrazol $C_{16}H_{14}N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C & — & C\cdot CH_3 \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 1.4-Diphenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3568) mit Phosphortribromid und rotem Phosphor im Rohr auf 185—195° (STOERMER, MARTINSEN, *A.* **352**, 332). — Krystalle. F: 41,5—42,5°. Kp_{19}: 220—224°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln; schwer löslich in konz. Salzsäure. Mit Wasserdampf schwer flüchtig. — Hydrochlorid. Nadeln. F: 159—161°. Wird durch Wasser hydrolysiert.

3. ***3 (bezw. 5)-Methyl-5 (bezw. 3)-phenyl-pyrazol*** $C_{10}H_{10}N_2$ = $\begin{matrix} HC & — & C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot C\cdot NH\cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC & = & C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot C:N\cdot NH \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von Acetylphenylacetylen mit Hydrazinsulfat und Natriumacetat in verd. Alkohol (MOUREU, BRACHIN, *C. r.* **136**, 1264; *Bl.* [3] **31**, 172). Aus Benzoylaceton und 1 Mol Hydrazinhydrat (SJOLLEMA, *A.* **279**, 248). Aus 5-Methyl-3-phenyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-amid (S. 188) und Silbernitrat in siedender wäßriger Ammoniak-Lösung (POSNER, *B.* **34**, 3983). Beim Erhitzen von 3-Methyl-5-phenyl-isoxazol (Syst. No. 4196) mit überschüssigem alkoholischem Ammonaik im Rohr auf 240° (GOLDSCHMIDT, *B.* **28**, 2952). — Nadeln. F: 128° (SJO.), 127—127,5° (M., B.). Kp: 326° bis 327° (korr.) (SJO.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, löslich in Ligroin, schwer löslich in kaltem Wasser; schwer flüchtig mit Wasserdampf; die Dämpfe erregen Hustenreiz (SJO.). — Liefert beim Behandeln mit Brom in Eisessig oder Chloroform 4-Brom-3(bezw.5)-methyl-5(bezw.3)-phenyl-pyrazol-hydrobromid (S.188) (SJO.; vgl. v. AUWERS, STUHLMANN, *B.* **59** [1926], 1049). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat bildet sich 5(bezw. 3)-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(3 bezw. 5) (Syst. No. 3647) (SJO.). — Hydrochlorid. Krystallpulver. F: 205° (SJO.; G.). — $AgC_{10}H_9N_2$. Flocken (P.). — $2C_{10}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln. Schwer löslich (SJO.). — Pikrat $C_{10}H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 158—159° (P.).

1.2.3-Trimethyl-5-phenyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{12}H_{16}ON_2$ =

HC———C·CH$_3$
C_6H_5·C·N(CH$_3$)·N(CH$_3$)·OH

bezw.

HC═══C·CH$_3$
C_6H_5·C:N(CH$_3$)(OH)·N·CH$_3$

. *B.* Das Jodid bildet sich beim Erhitzen von 3(bezw. 5)-Methyl-5(bezw. 3)-phenyl-pyrazol mit überschüssigem Methyljodid (SJOLLEMA, *A.* **279**, 250). — Chlorid. Nadeln. F: 50°. — Jodid $C_{12}H_{15}N_2$·I. Krystalle (aus Chloroform). F: 190°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform. — $2C_{12}H_{15}N_2$·Cl + $PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 216°.

3-Methyl-1.5-diphenyl-pyrazol $C_{16}H_{14}N_2$ =

HC———C·CH$_3$
C_6H_5·C·N(C_6H_5)·N

. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, MAUSS, *B.* **59** [1926], 611; v. AU., SCHAUM, *B.* **62** [1929], 1671; DRUMM, *Pr. Roy. Irish Acad.*, *Section B* **40**, 106; *C.* **1931** II, 3480. — *B.* Neben 3-Methyl-1.5-diphenyl-Δ^2-pyrazolin beim Erhitzen von Benzalaceton-phenylhydrazon (Bd. XV, S. 145) (KNORR, *B.* **20**, 1100; vgl. K., DUDEN, *B.* **26**, 113 Anm.). Aus α-Oxo-γ-phenylhydrazono-α-phenyl-butan (Bd. XV, S. 169) durch Erhitzen oder durch Einw. von Säuren (E. FISCHER, BÜLOW, *B.* **18**, 2135; F., *B.* **28**, 1149 Anm.; v. AU., STUHLMANN, *B.* **59** [1926], 1047, 1053). Beim Erhitzen von 3-Methyl-1.5-diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3647) auf 240° bis 260° (K., BLANK, *B.* **18**, 314; Höchster Farbw., D. R. P. 33536; *Frdl.* **1**, 209). — Krystalle. F: 63°; Kp_{750}: 335° (K., BL.; Hö. Fa.). Schwache Base (K., BL.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den anderen Lösungsmitteln (K., BL.). — Gibt bei der Reduktion mit überschüssigem Natrium in siedendem Alkohol 3-Methyl-1.5-diphenyl-Δ^2-pyrazolin (S. 168) (K., BL.). Beim Behandeln mit Brom in Chloroform erhält man 4-Brom-3-methyl-1.5-diphenyl-pyrazol (S. 188) (K., BL.; D.). Wird beim Erhitzen mit 30%iger Salzsäure erst oberhalb 250° zersetzt (K., BL.). — $2C_{16}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Orangerote Nadeln. Zersetzt sich bei 160—200° (K., BL.).

5-Methyl-1.3-diphenyl-pyrazol $C_{16}H_{14}N_2$ =

HC═C·CH$_3$
C_6H_5·C:N·N·C_6H_5

. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, MAUSS, *B.* **59** [1926], 611; v. AU., SCHAUM, *B.* **62** [1929], 1671. — *B.* Beim Erhitzen von 5-Methyl-1.3-diphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3647) über den Schmelzpunkt (KNORR, BLANK, *B.* **18**, 933; vgl. K., DUDEN, *B.* **26**, 113 Anm.). — Krystallinisch. F: 47°; Kp_{731}: 365° (K., BL.). Schwache Base; unlöslich in Wasser, leicht löslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln; unlöslich in Alkalilaugen, leicht löslich in konz. Säuren; die Salze werden durch Wasser hydrolysiert (K., BL.). — Beim Behandeln mit Natrium in alkoh. Lösung bildet sich 5-Methyl-1.3-diphenyl-Δ^2-pyrazolin (S. 168) (K., BL.). — Chloroplatinat. Rote Prismen und rötliche Nadeln (K., BL.).

2.3-Dimethyl-1.5-diphenyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{17}H_{18}ON_2$ =

HC———C·CH$_3$
C_6H_5·C·N(C_6H_5)·N(CH$_3$)·OH

bezw.

HC═══C·CH$_3$
C_6H_5·C:N(C_6H_5)(OH)·N·CH$_3$

. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 3-Methyl-1.5-diphenyl-pyrazol mit überschüssigem Methyljodid und Methanol im Rohr auf 110° (KNORR, BLANK, *B.* **18**, 315). — Jodid $C_{17}H_{17}N_2$·I. Nadeln (aus Äther + Alkohol). F: 187° (Zers.). Löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol; unlöslich in Alkalien. Zerfällt beim Erhitzen in die Komponenten. — $2C_{17}H_{17}N_2$·Cl + $PtCl_4$. Orangerote Nadeln (aus Salzsäure). F: 241°.

2.5-Dimethyl-1.3-diphenyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{17}H_{18}ON_2$ =

HC═══C·CH$_3$
C_6H_5·C:N(CH$_3$)(OH)·N·C_6H_5

bezw.

HC———C·CH$_3$
C_6H_5·C·N(CH$_3$)·N(C_6H_5)·OH

. *B.* Das Jodid bildet sich beim Erhitzen von 5-Methyl-1.3-diphenyl-pyrazol mit überschüssigem Methyljodid und Methanol im Rohr auf 110° (KNORR, BLANK, *B.* **18**, 934). — Jodid $C_{17}H_{17}N_2$·I. Nadeln (aus Wasser). F: 192°. Zersetzt sich bei weiterem Erhitzen in die Komponenten. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin; unlöslich in Alkalien. — Chloroplatinat. Orangerote Nadeln (aus Salzsäure). F: 229°.

1-[4-Oxy-phenyl]-3-methyl-5-phenyl-pyrazol $C_{16}H_{14}ON_2$ =

HC———C·CH$_3$
C_6H_5·C·N(C_6H_4·OH)·N

. *B.* Beim Schmelzen von 1-[4-Sulfo-phenyl]-3-methyl-5-phenyl-pyrazol (S. 188) mit Kaliumhydroxyd (CLAISEN, ROOSEN, *A.* **278**, 300). — Rhomboeder (aus Alkohol). F: 206°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und siedendem Wasser. Leicht löslich in verd. Alkalien und Mineralsäuren.

Acetylderivat $C_{18}H_{16}O_2N_2$ =

HC———C·CH$_3$
C_6H_5·C·N(C_6H_4·O·CO·CH$_3$)·N

. *B.* Beim Erhitzen der vorhergehenden Verbindung mit Essigsäureanhydrid (CLAISEN, ROOSEN, *A.* **278**, 301). — Prismen (aus Alkohol). F: 133°.

1-[7-Oxy-naphthyl-(2)]-3-methyl-5-phenyl-pyrazol $C_{20}H_{16}ON_2$ = $\begin{matrix} HC & \text{———} & C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_{10}H_6\cdot OH)\cdot \overset{\|}{N} \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von Benzoylaceton mit 7-Hydrazino-naphthol-(2) in Alkohol (FRANZEN, DEIBEL, *J. pr.* [2] **78**, 153). — Krystalle (aus Benzol). F: 199°.

1-Acetyl-5-methyl-3-phenyl-pyrazol $C_{12}H_{12}ON_2$ = $\begin{matrix} HC\text{==}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot C{:}N\cdot N\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, DIETRICH, *J. pr.* [2] **139** [1934], 66, 81. — *B.* Beim Kochen von 3(bezw. 5)-Methyl-5(bezw. 3)-phenyl-pyrazol mit Essigsäureanhydrid (SJOLLEMA, *A.* **279**, 250). — Nadeln (aus Alkohol). F: 43°. — Gibt beim Kochen mit Natronlauge wieder 3(bezw. 5)-Methyl-5(bezw. 3)-phenyl-pyrazol.

5-Methyl-3-phenyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-amid $C_{11}H_{11}ON_3$ = $\begin{matrix} HC\text{==}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot C{:}N\cdot N\cdot CO\cdot NH_2 \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, DIETRICH, *J. pr.* [2] **139** [1934], 69. — *B.* Beim Erwärmen von Benzoylaceton mit 1 Mol Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat in verd. Alkohol auf ca. 60° (POSNER, *B.* **34**, 3983). — Nadeln (aus Wasser). F: 154—156°. Löslich in Alkohol, Äther und viel heißem Wasser. — Gibt beim Versetzen mit Silbernitrat in siedendem wäßrigem Ammoniak 3(bezw. 5)-Methyl-5(bezw. 3)-phenyl-pyrazol.

1-[4-Sulfo-phenyl]-3-methyl-5-phenyl-pyrazol $C_{16}H_{14}O_3N_2S$ = $\begin{matrix} HC & \text{———} & C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot SO_3H)\cdot \overset{\|}{N} \end{matrix}$. *B.* Aus Benzoylaceton und Phenylhydrazin-sulfonsäure-(4) in Wasser auf dem Wasserbad (CLAISEN, ROOSEN, *A.* **278**, 300). — Prismen (aus Wasser).

1.1'-[Naphthylen-(2.3)]-bis-[3-methyl-5-phenyl-pyrazol] $C_{30}H_{24}N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Benzoylaceton und 2.3-Dihydrazino-naphthalin in Alkohol auf dem Wasserbad (FRANZEN, *J. pr.* [2] **76**, 226). — Krystalle. F: 191°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin. — $C_{30}H_{24}N_4 + 2HCl$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). — **Pikrat** $C_{30}H_{24}N_4 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen. F: 200°.

$CH_3\cdot C\text{===}N$, $HC{:}C(C_6H_5)$ >N— [Naphthylen] —N< $N\text{===}C\cdot CH_3$, $C(C_6H_5){:}CH$

4-Brom-3(bezw. 5)-methyl-5(bezw. 3)-phenyl-pyrazol $C_{10}H_9N_2Br$ = $\begin{matrix} BrC\text{——}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{N} \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} BrC\text{==}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot C{:}N\cdot NH \end{matrix}$. *B.* Beim Behandeln von 3(bezw. 5)-Methyl-5(bezw. 3)-phenyl-pyrazol mit Brom in Eisessig oder Chloroform und Kochen des entstandenen Hydrobromids mit Wasser (SJOLLEMA, *A.* **279**, 250; v. AUWERS, STUHLMANN, *B.* **59** [1926], 1049). — F: 93° (SJO.), 96° (v. AU., ST.). — $C_{10}H_9N_2Br + HBr$. Nadeln (aus Eisessig). F: 205° (SJO.).

4-Brom-3-methyl-1.5-diphenyl-pyrazol $C_{16}H_{13}N_2Br$ = $\begin{matrix} BrC & \text{———} & C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. DRUMM, *Pr. Roy. Irish Acad., Section B* **40**, 107; *C.* **1931** II, 3480. — *B.* Aus 3-Methyl-1.5-diphenyl-pyrazol und Brom in Chloroform (KNORR, BLANK, *B.* **18**, 316). — Niederschlag (aus verd. Alkohol). F: 75°; löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser und in verd. Säuren (K., BL.). — Ist beständig gegen siedende alkoholische Kalilauge (K., BL.).

4-Nitroso-3(bezw. 5)-methyl-5(bezw. 3)-phenyl-pyrazol $C_{10}H_9ON_3$ = $\begin{matrix} ON\cdot C\text{——}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{N} \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} ON\cdot C\text{==}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot C{:}N\cdot NH \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von α-Isonitroso-α-benzoyl-aceton (Bd. VII, S. 864) mit Hydrazinsulfat und Soda in Wasser (WOLFF, *A.* **325**, 194; SACHS, ALSLEBEN, *B.* **40**, 672). — Dunkelgrüne Prismen oder Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 153° (Zers.) (W.; S., A.). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther und Chloroform mit grüner Farbe (W.); löslich in Benzol, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Petroläther (S., A.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe (S., A.). Die Alkalisalze sind rot (W.). — Liefert beim Kochen mit 2.4-Dinitro-toluol und Soda in Alkohol 4-[2.4-Dinitro-benzalamino]-3(bezw. 5)-methyl-5(bezw. 3)-phenyl-pyrazol (Syst. No. 3716) (S., A.). Bei der Kondensation mit 4-Nitro-benzylcyanid erhält man 4-[4-Nitro-α-cyan-benzalamino]-3(bezw. 5)-methyl-5(bezw. 3)-phenyl-pyrazol (Syst. No. 3716) (S., A.).

4-Nitroso-3-methyl-1.5-diphenyl-pyrazol $C_{16}H_{13}ON_3$ = $\begin{array}{l}ON\cdot C \text{———} C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$. *B.* Aus α-Isonitroso-α-benzoyl-aceton und Phenylhydrazin in Eisessig (SACHS, ALSLEBEN, *B.* **40**, 674). — Hellgrüne Tafeln (aus verd. Essigsäure). F: 137,5°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, leicht löslich in den übrigen Lösungsmitteln. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe. — Gibt beim Behandeln mit siedender alkoholischer Natronlauge 3.3′-Dimethyl-1.5.1′.5′-tetraphenyl-[4.4′-azoxypyrazol] (Syst. No. 3786).

1-[4-Brom-phenyl]-4-nitroso-3-methyl-5-phenyl-pyrazol $C_{16}H_{12}ON_3Br$ = $\begin{array}{l}ON\cdot C \text{———} C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_4Br)\cdot N\end{array}$. *B.* Durch Kondensation von α-Isonitroso-α-benzoyl-aceton mit 4-Brom-phenylhydrazin (SACHS, ALSLEBEN, *B.* **40**, 675). — Hellgrüne Tafeln (aus Alkohol). F: 130°. Leicht löslich in Eisessig, Chloroform, Benzol, Äther und Aceton, ziemlich schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser und Petroläther. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefbrauner Farbe, die auf Zusatz von Wasser in Hellgelb übergeht.

1-[4-Nitro-phenyl]-4-nitroso-3-methyl-5-phenyl-pyrazol $C_{16}H_{12}O_3N_4$ = $\begin{array}{l}ON\cdot C \text{———} C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N\end{array}$. *B.* In geringer Menge beim Erwärmen von α-Isonitroso-α-benzoyl-aceton mit 1 Mol 4-Nitro-phenylhydrazin in essigsaurer Lösung, neben α-Oxo-β-oximino-γ-[4-nitro-phenylhydrazono]-α-phenyl-butan (SACHS, ALSLEBEN, *B.* **40**, 676). — Olivgrüne Rhomben (aus Eisessig). F: 135°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Aceton, löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit bordeauxroter Farbe; beim Erwärmen oder auf Wasserzusatz wird die Lösung wieder farblos.

4-Nitroso-3 (oder 5)-methyl-5 (oder 3)-phenyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-amid $C_{11}H_{10}O_2N_4$ = $\begin{array}{l}ON\cdot C \text{———} C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(CO\cdot NH_2)\cdot N\end{array}$ oder $\begin{array}{l}ON\cdot C = C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot C:N\cdot N\cdot CO\cdot NH_2\end{array}$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von α-Isonitroso-α-benzoyl-aceton mit Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat in verd. Essigsäure (SACHS, ALSLEBEN, *B.* **40**, 677). — Grüne Nadeln (aus Essigsäure). F: 128° (Zers.). In der Wärme leicht löslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Äther, Benzol, Chloroform und Wasser, unlöslich in Petroläther. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rubinroter Farbe. — Gibt bei der Kondensation mit 4-Nitro-benzylcyanid 4-[4-Nitro-α-cyan-benzalamino]-3(bezw. 5)-methyl-5(bezw. 3)-phenyl-pyrazol-carbonsäure-(1)-amid (Syst. No. 3716).

1-Phenyl-3-methyl-5-[2-nitro-phenyl]-pyrazol $C_{16}H_{13}O_2N_3$ = $\begin{array}{l}HC \text{———} C\cdot CH_3 \\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$. Zur Konstitution vgl. KNORR, DUDEN, *B.* **26**, 113 Anm.; v. AUWERS, MAUSS, *B.* **59** [1926], 611. — *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-5-[2-nitro-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3647) über den Schmelzpunkt (KNORR, JÖDICKE, *B.* **18**, 2261). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 95°; Kp_{70}: 285° (K., J.). — Geht beim Aufbewahren in verd. Alkohol in Nadeln und Prismen vom Schmelzpunkt 105° über (K., J.). Zeigt nach der Reduktion mit Natrium und Alkohol die Pyrazolin-Reaktion (K., J.). — $2C_{16}H_{13}O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle (aus Salzsäure). F: 198° (K., J.).

1-Phenyl-3-methyl-5-[4-nitro-phenyl]-pyrazol $C_{16}H_{13}O_2N_3$ = $\begin{array}{l}HC \text{———} C\cdot CH_3 \\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$. Zur Konstitution vgl. KNORR, DUDEN, *B.* **26**, 113 Anm.; v. AUWERS, MAUSS, *B.* **59** [1926], 611. — *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-5-[4-nitro-phenyl]-pyrazol-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3647) über den Schmelzpunkt (KNORR, JÖDICKE, *B.* **18**, 2259). — Gelbliches Öl. Destilliert im Vakuum. Schwache Base. Zeigt nach der Reduktion mit Natrium und Alkohol die Pyrazolin-Reaktion (K., J.). — $2C_{16}H_{13}O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln (K., J.).

4-Nitro-3-methyl-1.5-bis-[4-nitro-phenyl]-pyrazol $C_{16}H_{11}O_6N_5$ = $\begin{array}{l}O_2N\cdot C \text{———} C\cdot CH_3 \\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N\end{array}$. *B.* Aus 3-Methyl-1.5-diphenyl-pyrazol und Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbad (KNORR, LAUBMANN, *B.* **22**, 174). — Krystalle (aus Alkohol). F: 176—178°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, sehr schwer löslich in Äther und Alkohol, leicht in Chloroform, Benzol und Eisessig. — Gibt bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure p-Nitro-benzoesäure. Läßt sich nicht bromieren.

3 (bezw. 5) - Methyl - 5 (bezw. 3) - [3.5 - dinitro - phenyl] - pyrazol $C_{10}H_8O_4N_4$ = $\begin{matrix} HC\text{——}C\cdot CH_3 \\ (O_2N)_2C_6H_3\cdot C\cdot NH\cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC\text{==}C\cdot CH_3 \\ (O_2N)_2C_6H_3\cdot C{:}N\cdot NH \end{matrix}$. *B.* Beim Erwärmen von 3.5-Dinitro-benzoylaceton mit Hydrazinhydrat in Alkohol auf dem Wasserbad (BEREND, HEYMANN, *J. pr.* [2] **69**, 466). — Nadeln (aus Chloroform oder Alkohol). F: 220°. Sehr leicht löslich in Eisessig, Aceton und Essigester, löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer löslich in Ligroin und Wasser.

1 - Phenyl - 3 - methyl - 5 - [3.5 - dinitro - phenyl] - pyrazol $C_{16}H_{12}O_4N_4$ = $\begin{matrix} HC\text{————}C\cdot CH_3 \\ (O_2N)_2C_6H_3\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, MAUSS, *B.* **59** [1926], 611; DRUMM, *Pr. Roy. Irish Acad., Section B* **40**, 106; *C.* **1931** II, 3480. — *B.* Aus 3.5-Dinitro-benzoylaceton und Phenylhydrazin in Eisessig auf dem Wasserbad (BEREND, HEYMANN, *J. pr.* [2] **69**, 467). — Tafeln (aus Alkohol). F: 179° (B., H.). Leicht löslich in Benzol, Aceton, Eisessig und Chloroform, sehr schwer in Ligroin und Äther (B., H.).

4. ***4 (bezw. 5)-Methyl-2-phenyl-imidazol, 4 (bezw. 5)-Methyl-2-phenyl-glyoxalin*** $C_{10}H_{10}N_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C\text{—}N \\ HC\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!C\cdot C_6H_5$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot C\cdot NH \\ HC\text{—}N \end{matrix}\!\!>\!C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Methyl-2-phenyl-oxazol (Syst. No. 4196) mit überschüssigem konzentriertem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 220—230° (LEWY, *B.* **21**, 2195). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 158—159°. Zersetzt sich beim Destillieren. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in kaltem Wasser und Äther. Langsam flüchtig mit Wasserdampf. — $C_{10}H_{10}N_2$ + HCl. Nadeln (aus Wasser). F: ca. 242° (nach vorheriger Zersetzung). — $2C_{10}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 210—212° (Zers.).

5. ***4 (bezw. 5)-Methyl-5 (bezw. 4)-phenyl-imidazol, 4 (bezw. 5)-Methyl-5 (bezw. 4)-phenyl-glyoxalin*** $C_{10}H_{10}N_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C\text{—}N \\ C_6H_5\cdot C\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!CH$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot C\cdot NH \\ C_6H_5\cdot C\text{—}N \end{matrix}\!\!>\!CH$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Methyl-5-phenyl-imidazolthion-(2) (Syst. No. 3568) mit 10%iger Salpetersäure (BEHR-BREGOWSKI, *B.* **30**, 1522). — Blättchen (aus Äther). F: 178° (BE.-BR.), 185° (GABRIEL, *B.* **41**, 1928). — $C_{10}H_{10}N_2 + HCl + AuCl_3$. Goldgelbes Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 188—190° (BE.-BR.). — $2C_{10}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 214—215°; schwer löslich in Wasser (BE.-BR.). — Pikrat $C_{10}H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 196° (BE.-BR.).

6. ***1-Äthyl-phthalazin*** $C_{10}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 3-stdg. Kochen von 4-Chlor-1-äthyl-phthalazin mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor (PAUL, *B.* **32**, 2017). — Harte Masse von bitterem Geschmack und angenehmem, an Akazienblüten erinnernden Geruch. F: 23,5°. Kp_{16}: 190°; Kp_{25}: 206°. Färbt sich an der Luft braun. Leicht löslich in Wasser und den übrigen Lösungsmitteln. — $C_{10}H_{10}N_2$ + HCl. Stäbchen (aus Alkohol). F: 216°. Leicht löslich in Wasser. — $C_{10}H_{10}N_2$ + HI. Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 203°. Leicht löslich in Wasser. — $C_{10}H_{10}N_2 + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln. Schmilzt bei 144° und zersetzt sich bei 175°. — $2C_{10}H_{10}N_2 + H_2Cr_2O_7$. Orangefarbene Nadeln. Verpufft bei schnellem Erhitzen. — $2C_{10}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln. F: 180° (Zers.). Schwer löslich. — $2C_{10}H_{10}N_2 + H_4Fe(CN)_6$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich. — Pikrat $C_{10}H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln. F: 175° (Zers.).

[Formel: Phthalazinring mit N, N; C_2H_5]

1-Äthyl-phthalazin-hydroxymethylat-(3) $C_{11}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Jodid bildet sich aus 1-Äthyl-phthalazin und Methyljodid in Benzol (PAUL, *B.* **32**, 2019). — Das Jodid gibt bei der Einw. von Kalilauge und folgender Wasserdampf-Destillation 3-Methyl-1-äthyl-3.4-dihydro-phthalazin (S. 169) und 3-Methyl-1-äthyl-phthalazon-(4) (Syst. No. 3568). — Jodid $C_{11}H_{13}N_2\cdot I$. Goldgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 129° (nach vorhergehender Rotfärbung). Leicht löslich in Wasser. — Pikrat $C_{11}H_{13}N_2\cdot O\cdot C_6H_2O_6N_3$. Goldgelbe Nadeln. F: 171°.

[Formel: Phthalazinring mit $N(CH_3)\cdot OH$, N; C_2H_5]

4 - Chlor - 1 - äthyl - phthalazin $C_{10}H_9N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 1-Äthyl-phthalazon-(4) (Syst. No. 3568) mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (PAUL, *B.* **32**, 2016; DAUBE, *B.* **38**, 207). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 93° (P.; D.). — Gibt beim Erwärmen mit Zinn und rauchender Salzsäure 1-Äthyl-1.3-dihydro-isoindol (Bd. XX, S. 290) (D.). Beim Erwärmen mit alkoh. Natriummethylat-Lösung bildet sich 4-Methoxy-1-äthyl-phthalazin (Syst. No. 3510) (D.). — Salze: P. — $C_{10}H_9N_2Cl$ + HCl. Nadeln (aus Alkohol). F: 183°

[Formel: Phthalazinring mit Cl, N, N; C_2H_5]

bis 184°. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{10}H_9N_2Cl + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. Schmilzt bei 116° und zersetzt sich bei 150°. — $2C_{10}H_9N_2Cl + H_2Cr_2O_7$. Orangefarbene Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen unter schwacher Verpuffung. — $2C_{10}H_9N_2Cl + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelb. — $2C_{10}H_9N_2Cl + H_4Fe(CN)_6$. Orangefarbene Nadeln. — Pikrat $C_{10}H_9N_2Cl + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln.

4-Jod-1-äthyl-phthalazin $C_{10}H_9N_2I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 1-stdg. Kochen von 4-Chlor-1-äthyl-phthalazin mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor (PAUL, *B.* **32**, 2017). — Krystalle. F: 78°. — $C_{10}H_9N_2I + HCl$. Gelbe Nadeln. F: 173°. — $C_{10}H_9N_2I + HI$. Orangegelbe Nadeln. F: 178°. Sehr schwer löslich. — $2C_{10}H_9N_2I + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. — Pikrat $C_{10}H_9N_2I + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 141°.

I N N C_2H_5

7. ***2-Äthyl-chinazolin*** $C_{10}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von o-Amino-benzaldehyd mit überschüssigem Propionsäureanhydrid auf dem Wasserbad und nachfolgenden Erhitzen des (nicht näher beschriebenen) 2-Propionylamino-benzaldehyds mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (BISCHLER, LANG, *B.* **28**, 283). — Hygroskopisches, gelbes Öl. Riecht nach Mäuseharn. Kp_{723}: 247—249°. D^{20}: 1,0899. Schwer löslich in Wasser, leicht in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Gibt beim Behandeln mit Chromsäure in Eisessig auf dem Wasserbad 2-Äthyl-chinazolon-(4) (Syst. No. 3568). — $C_{10}H_{10}N_2 + HCl + H_2O$. Krystallpulver (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

N N C_2H_5

4.Bz.Bz.Bz-Tetrachlor-2-äthyl-chinazolin $C_{10}H_6N_2Cl_4 = NC_8HCl_4(C_2H_5)N$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Äthyl-chinazolon-(4) mit einem Gemisch von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid im Rohr auf 165° (BOGERT, MAY, *Am. Soc.* **31**, 511). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 80°.

8. ***2.4-Dimethyl-chinazolin*** $C_{10}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Acetamino-acetophenon (Bd. XIV, S. 42) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 130—150° (BISCHLER, BURKART, *B.* **26**, 1350). — Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser). F: 72°; die wasserfreie Base ist ein Öl von angenehmem Geruch; nimmt beim Aufbewahren Mäusegeruch an (BI., BU.). Kp_{713}: 249° (BI., BU.). D^{16}: 1,0980 (BI., HOWELL, *B.* **26**, 1384). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (BI., BU.). — Liefert beim Behandeln mit Natrium in siedendem Amylalkohol (nicht rein isoliertes) 2.4-Dimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin (BI., H.). — $C_{10}H_{10}N_2 + HCl$. Hygroskopisches Pulver (BI., H.). — Pikrat $C_{10}H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: ca. 170° (Zers.); schwer löslich in warmem Alkohol, Äther oder Benzol, unlöslich in Wasser (BI., BU.).

CH_3 N N CH_3

9. ***2.6-Dimethyl-chinazolin*** $C_{10}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.6-Dimethyl-chinazolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3647) über den Schmelzpunkt (BISCHLER, MUNTENDAM, *B.* **28**, 729). — Hellgelbe Blättchen (aus Ligroin). F: 79°. Kp_{726}: 255°. Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in den übrigen Lösungsmitteln. — Bei der Oxydation mit Chromsäureanhydrid in Eisessig auf dem Wasserbad bildet sich 2.6-Dimethyl-chinazolon-(4) (Syst. No. 3568). — $C_{10}H_{10}N_2 + HCl$. Pulver. Zersetzt sich bei ca. 180°. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. — Pikrat $C_{10}H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 145°.

CH_3 N N CH_3

10. ***2.3-Dimethyl-chinoxalin*** $C_{10}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus o-Phenylendiamin und Diacetyl in wäßr. Lösung (GABRIEL, SONN, *B.* **40**, 4852). Beim Erwärmen von essigsaurem o-Phenylendiamin mit Diacetylmonoxim in wäßr. Lösung (G., S.). — Krystallwasserhaltige Nadeln von eigentümlichem Geruch (aus Wasser), acetonhaltige Spieße (aus Aceton). Schmilzt wasserhaltig bei ca. 85°, wird dann fest, sintert bei ca. 104° und schmilzt wieder bei 106°. Verwittert an der Luft. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und in Säuren. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in verd. Kalilauge auf dem Wasserbad 5.6-Dimethyl-pyrazin-dicarbonsäure-(2.3) (Syst. No. 3668). — $2C_{10}H_{10}N_2 + HCl + AuCl_3$. Gelber Niederschlag. Zersetzt sich bei ca. 130°. — $2C_{10}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Prismen. Zersetzt sich beim Erhitzen. — Pikrat $C_{10}H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 189°.

N CH_3 N CH_3

2.3-Bis-dichlormethyl-chinoxalin $C_{10}H_6N_2Cl_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus o-Phenylendiamin und symm. Tetrachlordiacetyl in heißer wäßriger Lösung (LEVY, WITTE, *A.* **254**, 90). — Perlmutterglänzende Blättchen (aus Alkohol); trikline (FOCK, *A.* **254**, 92) Tafeln (aus Benzol). F: 177° (korr.). Zersetzt sich teilweise beim Destillieren. Verwittert an der Luft. Leicht löslich in heißem Chloroform, schwer in kaltem Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

N $CHCl_2$ N $CHCl_2$

11. ***3-Methyl-2-methylen-1.2-dihydro-chinoxalin*** $C_{10}H_{10}N_2$, Formel I.

1-Phenyl-3-methyl-2-methylen-1.2-dihydro-chinoxalin $C_{16}H_{14}N_2$, Formel II. Zur Konstitution vgl. DECKER, HOCK, *B.* **37**, 1568. — *B.* Aus N-Phenyl-o-phenylendiamin und 1 Mol Diacetyl in konzentrierter alkoholischer Lösung unter Kühlung (KEHRMANN, MESSINGER, *B.* **25**, 1627). — Gelbe Tafeln. F: 89—90° (K., M., *B.* **25**, 1866). Zersetzt sich beim Umkrystallisieren; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol mit gelber Farbe, unlöslich in Wasser und Ligroin; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist goldgelb und wird beim Verdünnen farblos (K., M., *B.* **25**, 1628).

12. ***2.6(oder 2.7)-Dimethyl-chinoxalin*** $C_{10}H_{10}N_2$, Formel III oder IV. *B.* Beim Versetzen von 3.4-Diamino-toluol in wäßr. Lösung mit Chloraceton bei ca. 60° (HINSBERG, *A.* **237**, 368). Beim Erwärmen von 3.4-Diamino-toluol mit Methylglyoxal oder Isonitrosoaceton in neutraler oder schwach saurer Lösung (v. PECHMANN, *B.* **20**, 2544). — Krystalle von chinoxalinähnlichem Geruch und brennendem Geschmack (H.). F: 54°; Kp: 267—269° (unkorr.) (H.). Kp: 266—268° (v. P.). Wird beim Aufbewahren rot. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther; fällt aus der wäßr. Lösung durch Erwärmen oder durch Zusatz von Alkali zum Teil wieder aus (H.). — Ist beständig gegen salpetrige Säure und Essigsäureanhydrid (H.). — $2C_{10}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich (H.).

13. ***Dipyridin*** $C_{10}H_{10}N_2$, s. Bd. XX, S. 210.

4. Stammkerne $C_{11}H_{12}N_2$.

1. ***3(bezw. 5)-Methyl-4-benzyl-pyrazol*** $C_{11}H_{12}N_2$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C$——$C \cdot CH_3$ / $HC \cdot NH \cdot N$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C$==$C \cdot CH_3$ / $HC{:}N \cdot NH$.

1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-pyrazol $C_{17}H_{16}N_2$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C$——$C \cdot CH_3$ / $HC \cdot N(C_6H_5) \cdot N$. *B.* Beim Erhitzen von 4.4'-Benzal-bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)] (Syst. No. 4142) mit Phosphortribromid und rotem Phosphor im Rohr auf 215—220°, neben 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol (STOERMER, MARTINSEN, *A.* **352**, 342). — Krystalle (aus Ligroin). F: 62—63°. Kp_{18-22}: 260—270°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in konz. Säuren.

1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-4-benzyl-pyrazol $C_{17}H_{15}N_2Cl$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C$——$C \cdot CH_3$ / $ClC \cdot N(C_6H_5) \cdot N$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-3-methyl-4-benzyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3568) mit Phosphoroxychlorid auf 130° (MICHAELIS, VOSS, GREISS, *B.* **34**, 1308). — Prismen (aus Petroläther). F: 50°. Löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln und in konz. Salzsäure.

1-Phenyl-5-chlor-2.3-dimethyl-4-benzyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{18}H_{19}ON_2Cl$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C$——$C \cdot CH_3$ / $ClC \cdot N(C_6H_5) \cdot N(CH_3) \cdot OH$ bezw. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C$==$C \cdot CH_3$ / $ClC{:}N(C_6H_5)(OH) \cdot N \cdot CH_3$. *B.* Das Jodid bildet sich durch Einw. von Methyljodid auf 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-4-benzyl-pyrazol (MICHAELIS, VOSS, GREISS, *B.* **34**, 1308). — Das Jodid gibt beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge 1-Phenyl-2.3-dimethyl-4-benzyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3568) (M., V., G.). — **Chlorid** $C_{18}H_{18}ClN_2 \cdot Cl$. *B.* Beim Kochen des Jodids mit Silberchlorid in Wasser (M., PREUNER, *A.* **339**, 159). Hygroskopisches Pulver mit $2H_2O$ (aus Alkohol + Äther). F: 148° (M., P.). — **Jodid** $C_{18}H_{18}ClN_2 \cdot I$. Krystalle (aus Wasser). F: 167° (M., V., G.).

2. Derivat des ***5-Styryl-Δ²-pyrazolins*** oder des ***5-Methyl-4-benzal-Δ²-pyrazolins*** $C_{11}H_{12}N_2$ = H_2C——$CH \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_5$ / $HC{:}N \cdot NH$ oder $C_6H_5 \cdot CH{:}C$——$CH \cdot CH_3$ / $HC{:}N \cdot NH$.

1-Phenyl-5-styryl-Δ²-pyrazolin oder 1-Phenyl-5-methyl-4-benzal-Δ²-pyrazolin $C_{17}H_{16}N_2$ = H_2C——$CH \cdot CH{:}CH \cdot C_6H_5$ / $HC{:}N \cdot N \cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5 \cdot CH{:}C$——$CH \cdot CH_3$ / $HC{:}N \cdot N \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 1-Phenyl-5-methyl-Δ²-pyrazolin mit Benzaldehyd (TRENER, *M.* **21**, 1119). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 140°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser und Eisessig.

3. ***3(bezw. 5)-Methyl-5(bezw. 3)-benzyl-pyrazol*** $C_{11}H_{12}N_2$ = $\begin{matrix} HC\text{——}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot C\cdot NH\cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC{=\!=}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot C:N\cdot NH \end{matrix}$.

1-Phenyl-3(bezw. 5)-methyl-5(bezw. 3)-benzyl-pyrazol $C_{17}H_{16}N_2$ = $\begin{matrix} HC\text{——}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC{=\!=}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot C:N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus β.δ-Dioxo-α-phenyl-pentan und Phenylhydrazin (E. FISCHER, BÜLOW, *B.* **18**, 2137). — Hochsiedendes, dickes Öl. Leicht löslich in verd. Salzsäure.

4. ***3(bezw. 5)-Äthyl-5(bezw. 3)-phenyl-pyrazol*** $C_{11}H_{12}N_2$ = $\begin{matrix} HC\text{——}C\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot C\cdot NH\cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC{=\!=}C\cdot C_2H_5 \\ C_6H_5\cdot C:N\cdot NH \end{matrix}$. *B.* Aus Phenyl-propionyl-acetylen (Bd. VII, S. 388) oder α-Äthoxy-β-propionyl-styrol (Bd. VIII, S. 134) und Hydrazin in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (MOUREU, BRACHIN, *C. r.* **139**, 296; *Bl.* [3] **33**, 147). — Prismen (aus Petroläther). F: 82°. Kp_{17}: 205—207° (korr.). — Pikrat $C_{11}H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Prismatische Nadeln. F: 146° (MAQUENNEscher Block).

5. ***4(bezw. 5)-Methyl-5(bezw. 4)-benzyl-imidazol*** $C_{11}H_{12}N_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C\text{—}N \\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot C\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!CH$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot C\cdot NH \\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot C\text{—}N \end{matrix}\!\!>\!CH$. *B.* Aus 4-Methyl-5-benzyl-imidazol-thion-(2) (Syst. No. 3568) und heißer 10%iger Salpetersäure (SONN, *B.* **40**, 4668). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 132°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — $C_{11}H_{12}N_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 157°. Schwer löslich. — Pikrat $C_{11}H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 147°.

6. ***4.5-Dimethyl-2-phenyl-imidazol, 4.5-Dimethyl-2-phenyl-glyoxalin*** $C_{11}H_{12}N_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C\text{—}N \\ CH_3\cdot C\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Diacetyl mit Benzaldehyd und alkoh. Ammoniak auf dem Wasserbad (WADSWORTH, *Soc.* **57**, 8). — Nadeln mit 0,5 C_6H_6 (aus Benzol). F: 230—234°; verflüchtigt sich bei weiterem Erhitzen. Leicht löslich in Alkohol. — $2C_{11}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln.

7. ***Stammkern*** $C_{11}H_{12}N_2$, Formel I oder II. *B.* Aus o-Phenylen-diamin und Acetylaceton in Alkohol und Eisessig in gelinder Wärme (THIELE, STEIMMIG, *B.* **40**, 955). — Blättchen (aus Äther). F: 131—132°. — Das Hydrochlorid spaltet sich beim Erhitzen mit Wasser in 2-Methyl-benz-imidazol (S. 145) und Aceton. Bei der Einw. von Phenylhydrazin bilden sich 1-Phenyl-3.5-di-methyl-pyrazol und o-Phenylendiamin. — $C_{11}H_{12}N_2 + HCl + 2H_2O$. Violettschwarze Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser mit violetter Farbe. Sehr schwer löslich in verd. Salzsäure. Die Lösungen in rauchender Salzsäure und in konz. Schwefelsäure sind farblos.

I. $C_6H_4\begin{matrix} N:C(CH_3) \\ N:C(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!CH_2$ II. $C_6H_4\begin{matrix} NH\cdot C(CH_3) \\ N{=}C(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!CH$

8. ***1-Propyl-phthalazin*** $C_{11}H_{12}N_2$, Formel III.

4-Chlor-1-propyl-phthalazin $C_{11}H_{11}N_2Cl$, Formel IV. *B.* Aus 1-Propyl-phthalazon-(4) (Syst. No. 3568) beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (BROMBERG, *B.* **29**, 1438). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 67°. Leicht löslich in warmer verdünnter Salzsäure. — Bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure erhält man 1-Propyl-isoindolin (Bd. XX, S. 296).

III. [Phthalazin-Ring mit N, N; $CH_2\cdot C_2H_5$] IV. [Phthalazin-Ring mit Cl, N, N; $CH_2\cdot C_2H_5$]

9. ***2-Propyl-chinazolin*** $C_{11}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 2-Amino-benzaldehyd mit überschüssigem Buttersäureanhydrid auf dem Wasserbad und Erhitzen des öligen Reaktionsprodukts mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 110° (BISCHLER, LANG, *B.* **28**, 285). — Gelbes Öl. Riecht nach Mäusen. Kp_{752}: 257—259°. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwerer in Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig 2-Propyl-chinazolon-(4) (Syst. No. 3568). — $C_{11}H_{12}N_2 + HCl + H_2O$. Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

[Chinazolin-Ring mit N, N; $CH_2\cdot C_2H_5$]

10. ***2-Isopropyl-chinazolin*** $C_{11}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge aus 2-Amino-benzaldehyd analog dem 2-Propyl-chinazolin (BISCHLER, LANG, *B.* 28, 286). — Gelbes Öl von mäuseartigem Geruch. Kp_{752}: 253—255°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser. — Liefert beim Erwärmen mit Chromtrioxyd in Eisessig 2-Isopropyl-chinazolon-(4) (F: 195° bis 196°).

11. ***4-Methyl-2-äthyl-chinazolin*** $C_{11}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Propionylamino-acetophenon (Bd. XIV, S. 43) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 150° (BISCHLER, HOWELL, *B.* 26, 1386). — Krystallmasse. Riecht nach Mäusen. Kp: 259—260°. D^{16}: 1,0723. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer in kaltem, noch schwerer in heißem Wasser. — $C_{11}H_{12}N_2 + HCl$. Zerfließliche Masse. Löslich in Alkohol. — Pikrat $C_{11}H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 100°. Sehr schwer löslich in Äther, leichter in Alkohol.

12. ***6-Methyl-2-äthyl-chinazolin*** $C_{11}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 6-Methyl-2-äthyl-chinazolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3647) über den Schmelzpunkt (BISCHLER, MUNTENDAM, *B.* 28, 734). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 38°. Kp_{730}: 265—266°. Leicht löslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln. — $2C_{11}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Graugelbes Pulver (aus Alkohol). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in siedendem Wasser.

13. ***2-Isopropyl-chinoxalin*** $C_{11}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von o-Phenylendiamin mit γ-Brom-α.α-dimethyl-acetessigsäuremethylester in methylalkoholischer Lösung auf dem Wasserbad und nachfolgenden Erhitzen des öligen Hauptprodukts mit Salzsäure (CONRAD, HOCK, *B.* 32, 1208). — Öl von pfefferminzartigem Geruch und scharfem Geschmack. Kp: 269—270°. Flüchtig mit Wasserdampf. Schwer löslich in Wasser, leicht in Äther, Alkohol und Benzol. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol 2-Isopropyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin (S. 119).

14. ***3-Methyl-2-äthyliden-1.2-dihydro-chinoxalin*** $C_{11}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel.

3-Dichlormethyl-2-[α.β.β-trichlor-äthyliden]-1.2-dihydro-chinoxalin $C_{11}H_7N_2Cl_5 = C_6H_4 \langle {N{=}C\cdot CHCl_2 \atop NH\cdot C{:}CCl\cdot CHCl_2}$. *B.* Aus 1.1.2.3.5.5-Hexachlor-penten-(2)-on-(4) (Bd. I, S. 732) und o-Phenylendiamin in kalter alkoholischer Lösung (ZINCKE, FUCHS, *B.* 25, 2693). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 126°. Ziemlich leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Eisessig, schwerer in Alkohol und Benzin, unlöslich in Wasser.

3-Trichlormethyl-2-[α.β.β-trichlor-äthyliden]-1.2-dihydro-chinoxalin $C_{11}H_6N_2Cl_6 = C_6H_4 \langle {N{=}C\cdot CCl_3 \atop NH\cdot C{:}CCl\cdot CHCl_2}$. *B.* Aus 1.1.2.3.5.5.5-Heptachlor-penten-(2)-on-(4) und o-Phenylendiamin in kalter alkoholischer Lösung (ZINCKE, FUCHS, *B.* 25, 2696). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 149°. Ziemlich leicht löslich in Äther, Benzol und Eisessig, schwerer in Alkohol und Benzin, unlöslich in Wasser.

15. ***2.3.6-Trimethyl-chinoxalin*** $C_{11}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei gelindem Erwärmen von Diacetyl mit essigsaurem 3.4-Diamino-toluol in wäßr. Lösung (v. PECHMANN, *B.* 21, 1414). — Krystalle (aus Ligroin). F: 91°. Kp: 270—271°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln; in kaltem Wasser leichter löslich als in heißem.

16. ***x.x.x.x-Tetrahydro-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]***[1]) $C_{11}H_{12}N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Durch Reduktion von [Naphtho-1'.2':4.5-imidazol] (S. 207) mit Natrium und Amylalkohol (O. FISCHER, *B.* 32, 1313). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 196°. — $C_{11}H_{12}N_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). — $2C_{11}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln (aus verd. Salzsäure).

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

17. ***11-Aza-1.2.3.4-tetrahydro-carbazolenin***[1]***, 1.2-Tetramethylen-benzimidazol*** bezw. ***11-Aza-2.3.4.11-tetrahydro-carbazol***[1] $C_{11}H_{12}N_2$, Formel I bezw. II („Benzimidazoperidin").

I. N—CH_2—CH_2 ; N=C—CH_2—CH_2 II. N—CH_2—CH_2 ; NH—C=CH—CH_2

7-Nitro-11-aza-1.2.3.4-tetrahydro-carbazolenin (?)[1]**, 5-Nitro-1.2-tetramethylen-benzimidazol (?)** bezw. **7-Nitro-11-aza-2.3.4.11-tetrahydro-carbazol (?)**[1] $C_{11}H_{11}O_2N_3$, Formel III bezw. IV („Bz4-Nitro-benzimidazoperidin" (?)). *B.* In geringer Menge

III. O_2N· N—CH_2—CH_2 ; N=C—CH_2—CH_2 (?) IV. O_2N· N—CH_2—CH_2 ; NH—C=CH—CH_2 (?)

bei der Reduktion von N-[2.4-Dinitro-phenyl]-piperidin mit Zinnchlorür und Salzsäure (D: 1,19) unter Kühlung (SPIEGEL, KAUFMANN, *B.* 41, 682). Bei der Oxydation von N-[4-Nitro-2-amino-phenyl]-piperidin mit CAROscher Säure unter Kühlung (SP., K.). — Krystalle (aus Benzol oder Alkohol). F: 219—220°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, fast unlöslich in Äther, Aceton und Ligroin. — Liefert beim Behandeln mit Benzoylchlorid und 15%iger Kalilauge N-[4-Nitro-2-benzamino-phenyl]-α-piperidon (?) (Bd. XXI, S. 239) und 7-Nitro-1.9-dibenzoyl-11-aza-2.3.4.11-tetrahydro-carbazol (?) (Formel V; Syst. No. 3573). — Hydrochlorid. Krystalle.

V. O_2N· N—CH_2—CH_2 ; N—C=C—CH_2 (?) ; C_6H_5·CO CO·C_6H_5

18. ***2-Methyl-1.11-diaza-3.4.5.11-tetrahydro-acenaphthylen***[1]***, 2-Methyl-1.7-trimethylen-benzimidazol*** $C_{11}H_{12}N_2$, Formel VI.

VI. CH_2—CH_2—CH_2 ; N ; N=C·CH_3 VII. Br· CH_2—CH_2—CH_2 ; N ; N=C·CH_3

7-Brom-2-methyl-1.11-diaza-3.4.5.11-tetrahydro-acenaphthylen[1]**, 5-Brom-2-methyl-1.7-trimethylen-benzimidazol** („m-Brom-α-methyl-tetrahydro-chinimidazol") $C_{11}H_{11}N_2Br$, Formel VII. *B.* Bei der Reduktion von 1-Acetyl-6-brom-8-nitro-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit Zinkstaub in Alkohol und 75%iger Essigsäure auf dem Wasserbad (KUNCKELL, *Ber. Dtsch. pharm. Ges.* 20, 215; *C.* 1910 II, 94). Beim Kochen von 6-Brom-8-amino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit Essigsäureanhydrid oder Eisessig (K.). Beim Versetzen der salzsauren Lösung von 1-Acetyl-6-brom-8-amino-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit Natronlauge unter Kühlung (K.). — Krystalle (aus Ligroin). F: 165°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Äther und Ligroin. — $C_{11}H_{11}N_2Br + HCl$. Hellgelbe Nadeln. F: 253°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser. — $2C_{11}H_{11}N_2Br + 2HCl + PtCl_4$ (bei 105°). Braun. Ist bei 300° noch nicht geschmolzen. Sehr schwer löslich in Alkohol und in salzsäurehaltigem Wasser.

5. Stammkerne $C_{12}H_{14}N_2$.

1. ***3 (bezw. 5)-Propyl-5 (bezw. 3)-phenyl-pyrazol*** $C_{12}H_{14}N_2$ = HC——C·CH_2·C_2H_5 ; C_6H_5·C·NH·N bezw. HC=C·CH_2·C_2H_5 ; C_6H_5·C:N·NH. *B.* Aus Phenyl-butyryl-acetylen (Bd. VII, S. 390), Hydrazinsulfat und Natriumacetat in siedendem verdünntem Alkohol (MOUREU, BRACHIN, *Bl.* [3] 33, 150). Durch Einw. von Hydrazinsulfat und Natriumcarbonat auf α-Äthoxy-β-butyryl-styrol oder α-Phenoxy-β-butyryl-styrol (Bd. VIII, S. 136) in verd. Alkohol (M., B., *C. r.* 139, 296; *Bl.* [3] 33, 149, 150). — Krystalle. F: 62°. Kp_{20}: 212—215°. — Pikrat $C_{12}H_{14}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Tafeln. F: 105° (MAQUENNEscher Block).

2. ***3 (bezw. 5)-Isopropyl-4-phenyl-pyrazol*** $C_{12}H_{14}N_2$ = C_6H_5·C——C·$CH(CH_3)_2$; HC·NH·N bezw. C_6H_5·C=C·$CH(CH_3)_2$; HC:N·NH. *B.* Aus Isopropyl-[α-oxymethylen-benzyl]-keton (Bd. VII, S. 689) und Hydrazinhydrat in Äther (KNORR, *B.* 28, 699). — Krystalle (aus Wasser). F: 99—100°. Kp_{760}: 280° (unkorr.). — Gibt bei der Oxydation mit Permanganat in siedendem Wasser 3(bezw. 5)-[α-Oxy-isopropyl]-4-phenyl-pyrazol und 4-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(3 bezw. 5). — Hydrochlorid. Zersetzt sich bei 214—215°. Sehr schwer löslich in konz. Salzsäure.

[1]) Über den Gebrauch des Präfixes „Aza" vgl. STELZNER, Literatur-Register der Organischen Chemie, Bd. V, S. IX—XV.

3. ***1-Isobutyl-phthalazin*** $C_{12}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten beim Kochen von 4-Chlor-1-isobutyl-phthalazin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,70) und rotem Phosphor (Wölbling, *B.* **38**, 3927). — Öl. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Mineralsäuren. — $C_{12}H_{14}N_2 + HI$. Bräunliche Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 100°. — $2C_{12}H_{14}N_2 + H_2Cr_2O_7$. Rote Krystalle. — $C_{12}H_{14}N_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 137°; zersetzt sich bei ca. 183°. — $2C_{12}H_{14}N_2 + H_4Fe(CN)_6$. Gelber Niederschlag. Zersetzt sich oberhalb 300°. — $2C_{12}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 157°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

$CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$

4-Chlor-1-isobutyl-phthalazin $C_{12}H_{13}N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1-Isobutyl-phthalazon-(4) mit Phosphoroxychlorid (Bromberg, *B.* **29**, 1441). — Nadeln (aus Äther). F: 38° (Wölbling, *B.* **38**, 3925). Leicht löslich in Säuren (W.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad 1-Isobutyl-isoindolin (B.). Gibt bei schwachem Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) jodwasserstoffsaures 4-Jod-1-isobutyl-phthalazin, beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,70) und rotem Phosphor 1-Isobutyl-phthalazin sowie geringere Mengen 1-Isobutyl-phthalazon-(4) und 1-Isobutyl-isoindolin (W.). — $2C_{12}H_{13}N_2Cl + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Krystalle (aus Alkohol). F: 216° (B.). — Pikrat $C_{12}H_{13}N_2Cl + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 122° (B.).

Cl; $CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$

4-Jod-1-isobutyl-phthalazin $C_{12}H_{13}N_2I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrojodid entsteht bei gelindem Erwärmen von 4-Chlor-1-isobutyl-phthalazin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,70) (Wölbling, *B.* **38**, 3926). — $C_{12}H_{13}N_2I + HI$. Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 127°.

I; $CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$

4. ***4-Methyl-2-propyl-chinazolin*** $C_{12}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Butyrylamino-acetophenon mit alkoh. Ammoniak unter Druck auf 150° (Bischler, Howell, *B.* **26**, 1388). — Öl von charakteristischem Mäusegeruch und bitterem Geschmack. Kp: 269—270°. D^{16}: 1,0546. Schwer löslich in Wasser, leicht in Äther, Alkohol und Benzol. — Pikrat $C_{12}H_{14}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbes Pulver.

CH_3; $CH_2 \cdot C_2H_5$

5. ***4-Methyl-2-isopropyl-chinazolin*** $C_{12}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Isobutyrylamino-acetophenon und alkoh. Ammoniak unter Druck bei 150° (Bischler, Howell, *B.* **26**, 1390). — Öl. Erstarrt teilweise bei langem Aufbewahren. Kp: 268—269°. D^{16}: 1,0556. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — $2C_{12}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbes Pulver. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_{12}H_{14}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in Benzol.

CH_3; $CH(CH_3)_2$

6. ***2-Methyl-3-isopropyl-chinoxalin*** $C_{12}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Acetylisobutyryl (Bd. I, S. 790) und o-Phenylendiamin in Alkohol (Pauly, Lieck, *B.* **33**, 504). — Tafeln (aus Äther). F: 37°. Kp_{752}: 264°.

$CH(CH_3)_2$; CH_3

7. ***2.3-Dimethyl-1.11-diaza-3.4.5.11-tetrahydro-acenaphthylen***[1]**,** ***2-Methyl-1.7-[α-methyl-trimethylen]-benzimidazol*** („α-Methyl-tetrahydro-peri-chinaldimidazol") $C_{12}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 8-Amino-chinaldin durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure und Kochen des Reaktionsprodukts mit Eisessig und etwas Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (Bamberger, Wulz, *B.* **24**, 2051). — Prismen (aus Äther). F: 110°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, löslich in siedendem Wasser, schwer löslich in Äther und Ligroin. — Beim Erhitzen mit Phthalsäureanhydrid entsteht 2-[1.3-Dioxo-hydrindyl-(2)]-1.7-[α-methyl-trimethylen]-benzimidazol (Syst. No. 3601).

CH_2, CH_2, $CH \cdot CH_3$, N, N, $C \cdot CH_3$

8. ***2.7-Dimethyl-1.11-diaza-3.4.5.11-tetrahydro-acenaphthylen***[1]**,** ***2.5-Dimethyl-1.7-trimethylen-benzimidazol*** („α-Methyl-m-methyl-tetrahydro-peri-chinimidazol") $C_{12}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 8-Amino-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin mit Eisessig, einigen Tropfen Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Bamberger, Wulz, *B.* **24**, 2072). — Nadeln oder Prismen

CH_3, CH_2, CH_2, CH_2, N, N, $C \cdot CH_3$

[1]) Über den Gebrauch des Präfixes „Aza" vgl. Stelzner, Literatur-Register der Organischen Chemie, Bd. V, S. IX—XV.

(aus Ligroin). F: 163°. Siedet gegen 360°. Sublimierbar. Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer in Äther, schwer in siedendem Ligroin; ziemlich leicht löslich in siedendem, sehr schwer in kaltem Wasser. — $2C_{12}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellorangegelbe Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in siedendem Wasser.

6. Stammkerne $C_{13}H_{16}N_2$.

1. ***4.4.6-Trimethyl-2-phenyl-4.5-dihydro-pyrimidin*** $C_{13}H_{16}N_2$ = $H_2C<\substack{C(CH_3)_2\cdot N \\ C(CH_3)=N}>C\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erwärmen von Benzamidin mit Mesityloxyd auf dem Wasserbad (TRAUBE, SCHWARZ, *B.* **32**, 3164, 3169). — Krystallaggregate (aus Äther), Säulen (aus Methanol beim Verdunsten). Sintert bei 83°; F: 91°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Sehr leicht löslich in verd. Säuren. — $C_{13}H_{16}N_2 + HCl + 2H_2O$. Würfel (aus Alkohol beim Verdunsten). F: 74°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_{13}H_{16}N_2 + HCl + HgCl_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 179°. — $2C_{13}H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Blättchen (aus sehr verd. Salzsäure). F: 193°. — Oxalat. Blätter. F: 210—211°.

2. ***3(bezw. 5)-tert.-Butyl-5(bezw. 3)-phenyl-pyrazol*** $C_{13}H_{16}N_2$ =

HC———C·C(CH₃)₃ ‖ ‖ C₆H₅·C·NH·N bezw. HC═C·C(CH₃)₃ | | C₆H₅·C:N·NH .

3 (oder 5)-tert.-Butyl-1.5 (oder 1.3)-diphenyl-pyrazol $C_{19}H_{20}N_2$ =

HC———C·C(CH₃)₃ ‖ ‖ C₆H₅·C·N(C₆H₅)·N oder HC═C·C(CH₃)₃ | | C₆H₅·C:N·N·C₆H₅ . *B.* Aus Trimethylacetyl-benzoyl-methan (Bd. VII, S. 690) und Phenylhydrazin in heißem Eisessig (VORLÄNDER, KALKOW, *B.* **30**, 2273). — Prismen (aus Alkohol). F: 77°. Kp_{25}: 229—231°. Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol.

3. ***5(bezw. 6)-Methyl-2-[α-methyl-β-butenyl]-benzimidazol*** $C_{13}H_{16}N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Durch Umsetzen von α-Methyl-β.γ-pentensäure (Bd. II, S. 438) mit

I. CH₃·C₆H₃<N/NH>C·CH(CH₃)·CH:CH·CH₃ II. CH₃·C₆H₃<NH/N>C·CH(CH₃)·CH:CH·CH₃

3.4-Diamino-toluol und Destillieren des Reaktionsprodukts (FICHTER, *J. pr.* [2] **74**, 326). — Krystalle (aus Wasser). F: 145°. — Pikrat. Gelbe Krystalle.

4. ***2-Phenyl-4.5.6.7.8.9-hexahydro-benzimidazol*** $C_{13}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel (R = H).

H₂C<CH₂>CH——N ... H₂C<CH₂>CH—NR >C·C₆H₅

1-Benzyl-2-phenyl-4.5.6.7.8.9-hexahydro-benzimidazol $C_{20}H_{22}N_2$, s. nebenstehende Formel ($R = CH_2 \cdot C_6H_5$). *B.* Aus Hexahydro-o-phenylendiamin und 2 Mol Benzaldehyd in Soda-Lösung (EINHORN, BULL, *A.* **295**, 217). — Nadeln (aus Alkohol). F: 132,5°. Leicht löslich in Säuren.

7. 3(bezw. 5)-n-Amyl-5(bezw. 3)-phenyl-pyrazol $C_{14}H_{18}N_2$ =

HC———C·[CH₂]₄·CH₃ ‖ ‖ C₆H₅·C·NH·N bezw. HC═C·[CH₂]₄·CH₃ | | C₆H₅·C:N·NH . *B.* Aus α-Oxo-α-phenyl-β-octin (Bd. VII, S. 394) durch Einw. von Hydrazinsulfat und Natriumacetat in siedendem Alkohol (MOUREU, BRACHIN, *C. r.* **136**, 1264; *Bl.* [3] **31**, 171) oder von Semicarbazidhydrochlorid und Natriumacetat in siedendem Alkohol (M., DELANGE, *Bl.* [3] **25**, 307). — Gelbliche Prismen (aus Petroläther). F: 76° (M., D.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform und in siedendem Petroläther (M., D.).

8. Oktahydrocinchen $C_{19}H_{28}N_2$.

Eine Verbindung, die vielleicht als Oktahydrocinchen aufzufassen ist, s. S. 222.

9. Stammkerne $C_{20}H_{30}N_2$.

1. ***4.5-Dihydro-[dibornyleno-2'.3':3.4; 3''.2'':5.6-pyridazin]***[1], „Dicamphandihydropyridazin", „Dicamphanazin" $C_{20}H_{30}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Di-d-campher (Bd. VII,

H₂C—CH———CH———CH—CH———CH₂ | C(CH₃)₂ | | C(CH₃)₂ | H₂C—C(CH₃)—C:N N:C—C(CH₃)—CH₂

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

S. 693) und Hydrazinhydrochlorid in siedender essigsaurer Lösung (ODDO, *G.* 27 I, 164). — Schuppen (aus Ligroin). F: 155—156° (O.). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (O.). $[\alpha]_D^{20}$: +118,1° (Benzol; p = 5) (O.). — Physiologische Wirkung: Lo MONACO, O., *R. A. L.* [5] 6 II, 147. — $C_{20}H_{30}N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Schmilzt nicht bis 265° (O.). Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren (O.). — $C_{20}H_{30}N_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 200—205° (O.). Wird durch siedendes Wasser zersetzt (O.). — Pikrat $C_{20}H_{30}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 185° bis 186°; leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Äther und Ligroin (O.).

Mono-hydroxymethylat $C_{21}H_{34}ON_2 = NC_{20}H_{30}N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{21}H_{33}N_2\cdot I$. *B.* Beim Kochen von „Dicamphandihydropyridazin" mit Methyljodid (ODDO, *G.* 27 I, 166). Nadeln (aus Wasser). F: 207—208°. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol und Ligroin.

2. *3.6 - Dihydro - [dibornyleno - 2'.3':2.3; 2''.3'':5.6 - pyrazin]* [1]), „Dihydrodicamphenpyrazin" („Camphimid") $C_{20}H_{30}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Amino-campher (Bd. XIV, S. 10) bei längerem Aufbewahren oder bei 15-stdg. Erhitzen auf 100° (DUDEN, PRITZKOW, *A.* 307, 216; vgl. SCHIFF, *B.* 13, 1405). — Prismatische Krystalle (aus Äther oder Ligroin). F: 116° (D., P.). Mit Wasserdampf langsam flüchtig (D., P.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, sehr schwer in Wasser (D., P.). Verhalten bei der Titration mit Salzsäure: D., P. — Wird durch alkal. Oxydationsmittel nicht verändert; gibt mit Eisenchlorid in salzsaurer Lösung „Dicamphenpyrazin" (S. 206) (D., P.). Gibt beim Erhitzen mit verd. Säuren 3-Aminocampher (D., P.). Liefert mit Methyljodid bei gewöhnlicher Temperatur ein öliges Additionsprodukt, bei 60° das Mono-jodmethylat des „Dicamphenpyrazins" (D., P.). — Physiologische Wirkung: SCHULZ, *A.* 307, 220. — $C_{20}H_{30}N_2 + HCl$. Prismen (aus Wasser). F: 258° (D., P., *A.* 307, 222). — $C_{20}H_{30}N_2 + 2HCl$. Schmilzt oberhalb 260° (D., P., *A.* 307, 221). Geht beim Aufbewahren über Ätzkali oder beim Umkrystallisieren aus Alkohol + Äther in das vorangehende Salz über. — Nitrat. Nadeln. Zersetzt sich bei 88° (D., P., *A.* 307, 222). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{20}H_{30}N_2 + AgNO_3 + H_2O$. Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 187° (D., P., *A.* 307, 223). Leicht löslich in Ammoniak und Salpetersäure. — Pikrat $C_{20}H_{30}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Blättchen (aus Alkohol) (D., P., *A.* 307, 222).

H. Stammkerne $C_nH_{2n-12}N_2$.

1. Stammkerne $C_{10}H_8N_2$.

1. *3-Phenyl-pyridazin* $C_{10}H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 4—5-stdg. Kochen von 6-Chlor-3-phenyl-pyridazin mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor (GABRIEL, COLMAN, *B.* 32, 401). — Nadeln (aus Wasser oder Ligroin). F: 102—103°. Sublimiert langsam auf dem Wasserbad in irisierenden Blättchen. Kp: 330—332° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol 3-Phenyl-hexahydropyridazin. Beim Behandeln mit Kaliumnitrat in kalter konzentrierter Schwefelsäure entsteht ein Gemisch von Nitro-Verbindungen, aus dem durch Reduktion mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure ein Amino-3-phenyl-pyridazin [Täfelchen; F: 120—124°] isoliert wurde. Dieses lieferte beim Diazotieren mit Natriumnitrit und 10%iger Schwefelsäure und Erwärmen der Diazonium-Lösung ein Oxy-3-phenyl-pyridazin [Plättchen; F: 177—180°]. — $C_{10}H_8N_2 + HI$. Gelbe Nadeln. — $C_{10}H_8N_2 + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln (aus 20%iger Salzsäure). F: 159°. — $2C_{10}H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbliche Nadeln. — Pikrat. Krystalle (aus Alkohol). F: 127°.

Mono-hydroxymethylat $C_{11}H_{12}ON_2 = NC_4H_3(C_6H_5)N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{11}H_{11}N_2\cdot I$. *B.* Bei der Einw. von Methyljodid auf 3-Phenyl-pyridazin (POPPENBERG, *B.* 34, 3262). — Gelbe Nadeln (aus Methanol + Äther). F: 179°. Löslich in Methanol.

6-Chlor-3-phenyl-pyridazin $C_{10}H_7N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3-Phenyl-pyridazon-(6) mit Phosphoroxychlorid (GABRIEL, COLMAN, *B.* 32, 400). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160°. Schwache Base. — Gibt beim Kochen mit Natriummethylat-Lösung 6-Methoxy-3-phenyl-pyridazin.

6-Jod-3-phenyl-pyridazin $C_{10}H_7N_2I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 1—2-stdg. Kochen von 6-Chlor-3-phenyl-pyridazin mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor (GABRIEL, COLMAN, *B.* 32, 401). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 169—170°.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

2. *4-Phenyl-pyridazin* $C_{10}H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 5-Phenyl-pyridazin-dicarbonsäure-(3.4) oder 5-Phenyl-pyridazin-carbonsäure-(4) im Vakuum, zweckmäßig unter Zusatz von Bariumcarbonat (STOERMER, FINCKE, *B.* 42, 3130). — Krystalle (aus Ligroin). F: 86—86,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Ligroin. Leicht löslich in Säuren. — $2C_{10}H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Gelblich-fleischfarbene Krystalle. F: 295—300° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

3. *2-Phenyl-pyrimidin* $C_{10}H_8N_2$, Formel I.

4-Chlor-2-phenyl-pyrimidin $C_{10}H_7N_2Cl$, Formel II. *B.* Beim Erwärmen von 2-Phenyl-pyrimidon-(4) mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (RUHEMANN, HEMMY, *B.* 30, 2029). — Blättchen (aus Alkohol). F: 74°. Leicht löslich in Alkohol. Löst sich in konz. Salzsäure und wird daraus durch Wasser gefällt. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 150° 4-Amino-2-phenyl-pyrimidin (Syst. No. 3569). — $2C_{10}H_7N_2Cl + 2HCl + PtCl_4$ (im Vakuum über Ätzkali und Schwefelsäure getrocknet). Gelbe Nadeln.

5-Chlor-2-phenyl-pyrimidin $C_{10}H_7N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 5-Chlor-2-phenyl-pyrimidin-carbonsäure-(4) auf 170° (KUNCKELL, ZUMBUSCH, *B.* 35, 3168). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 96°.

5-Brom-2-phenyl-pyrimidin $C_{10}H_7N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 5-Brom-2-phenyl-pyrimidin-carbonsäure-(4) auf 165—170° (KUNCKELL, ZUMBUSCH, *B.* 35, 3167). — Nadeln (aus Alkohol). F: 104°. Leicht löslich in konz. Salzsäure.

4. *4-Phenyl-pyrimidin* $C_{10}H_8N_2$, Formel III.

2.6-Dichlor-4-phenyl-pyrimidin $C_{10}H_6N_2Cl_2$, Formel IV. *B.* Beim Erhitzen von fein gepulvertem 4-Phenyl-uracil (Syst. No. 3592) mit Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid, zuletzt auf 140—150° (WARMINGTON, *J. pr.* [2] 47, 205). — Blättchen (aus Alkohol). F: 86,5°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 160° 4-Phenyl-uracil. Einw. von alkoh. Ammoniak: W.

5. *Dipyridyl-(2.2'), α.α-Dipyridyl* $C_{10}H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. Das Molekulargewicht ist vaporimetrisch bestimmt (BLAU, *M.* 10, 377). — *B.* Neben anderen Produkten bei der trocknen Destillation von α-picolinsaurem Kupfer (B., *M.* 10, 375; vgl. *B.* 21, 1077). Aus 4.5-Phenanthrolin durch Oxydation mit Kaliumpermanganat und Destillation des Calciumsalzes der entstandenen Dicarbonsäure mit Kalk (B., *M.* 19, 668). — Krystalle (aus sehr verd. Alkohol) von starkem aromatischem Geruch; F: 69,5°; Kp: 272,5°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Ligroin (B., *M.* 10, 378). Löst sich in ca. 200 Tln. Wasser (B., *M.* 19, 650). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in heißer, mit Schwefelsäure nahezu neutralisierter Lösung α-Picolinsäure (B., *M.* 10, 381). Gibt bei mehrmaligem Behandeln mit Natrium in siedendem Isoamylalkohol α.α-Dipiperidyl (S. 37) (B., *M.* 10, 383). — Die wäßr. Lösung gibt mit Ferrosalz-Lösungen eine intensiv rote Färbung (empfindliche Reaktion); das Ferro-Ion bildet mit α.α-Dipyridyl [nicht aber mit den isomeren Dipyridylen (S. 200)] ein intensiv rotes, komplexes Kation $[(C_{10}H_8N_2)_3Fe^{II}]^{\cdot\cdot}$, das gegenüber verd. Säuren und Alkalien sehr beständig ist. Die entsprechenden Salze $[(C_{10}H_8N_2)_3Fe^{II}]Ac_2$ haben Farbstoffcharakter und färben ungebeizte Seide und Wolle rosenrot. Aus dem Ferrotrisdipyridyl-Ion entsteht bei der Oxydation mit konz. Salpetersäure, Chlorwasser oder Kaliumpermanganat in saurer Lösung das blau bis grün gefärbte Ferritrisdipyridyl-Ion $[(C_{10}H_8N_2)_3Fe^{III}]^{\cdot\cdot\cdot}$, das schon durch schwache Reduktionsmittel sowie durch Sonnenlicht in das Ferrotrisdipyridyl-Ion übergeführt wird (B., *M.* 10, 379; 19, 647). — Salze: B., *M.* 19, 647. — $C_{10}H_8N_2 + CuCl_2$. Grüne Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $C_{10}H_8N_2 + CuSO_4 + 2H_2O$. Nadeln, die das Krystallwasser erst bei 130—150° verlieren. — $[(C_{10}H_8N_2)_3Fe]Br_2 + 6H_2O$. Dunkelrote Tafeln, die das Krystallwasser im Vakuumexsiccator verlieren. Ziemlich leicht löslich in Wasser und daraus durch Kaliumbromid fällbar. — $[(C_{10}H_8N_2)_3Fe]I_2 + 8$ (zuweilen auch 5) H_2O. Rote Tafeln. Verliert das Krystallwasser im Vakuumexsiccator. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $[(C_{10}H_8N_2)_3Co]Br_2 + 6^1/_2H_2O$. Gelbe Tafeln. Wird im Vakuumexsiccator wasserfrei. Löslich in ca. 100 Tln. Wasser. — $[(C_{10}H_8N_2)_3Ni]Br_2 + 6^1/_2H_2O$. Rosenrote Tafeln. Verliert das Krystallwasser im Vakuumexsiccator. Löslich in ca. 50 Tln. Wasser. — $C_{10}H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe, schwer lösliche Krystalle (B., *M.* 10, 379). — $[(C_{10}H_8N_2)_3Fe]Cl_2 + PtCl_4 + xH_2O$. Braunrote Krystalle, die an der Luft wasserfrei werden. Fast unlöslich in Wasser. — $2[(C_{10}H_8N_2)_3Fe]Cl_2$

$+ 3PtCl_4 + 19$ (oder 20)H_2O. Grüne Nadeln, die das Krystallwasser im Vakuumexsiccator verlieren und dann braun werden. — Pikrat $C_{10}H_8N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Nadeln. F: 154—155,5° (B., *M.* 10, 378).

Bis-hydroxymethylat $C_{12}H_{16}O_2N_2 = (HO)(CH_3)NC_5H_4 \cdot C_5H_4N(CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_{12}H_{14}N_2I_2$. *B.* Beim Erhitzen von α.α-Dipyridyl mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf 100° (BLAU, *M.* 10, 382). Citronengelbe Krystalle (aus Methanol). Leicht löslich in Wasser.

6. ***Dipyridyl-(2.3′), α.β-Dipyridyl*** $C_{10}H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen des Calciumsalzes der Dipyridyl-(2.3′)-dicarbonsäure-(3.2′) mit Ätzkalk (SKRAUP, VORTMANN, *M.* 8, 599). — Schwach nach Pyridin riechendes Öl (S., V.). Kp: 295,5—296,5° (korr.) (BLAU, *B.* 24, 327; *M.* 13, 333). Kaum flüchtig mit Wasserdampf; leicht löslich in Äther, fast unlöslich in Wasser; leicht löslich in Salzsäure (S., V.). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Dipiperidyl-(2.3′) (BLAU). — $C_{10}H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4 + {}^1/_2 H_2O$. Hellgelber Niederschlag. Schwer löslich in Wasser und mäßig konzentrierter Salzsäure (S., V.). — Pikrat $C_{10}H_8N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln. F: 149,5° (unkorr.); sehr schwer löslich in kaltem Alkohol (S., V.).

7. ***Dipyridyl-(2.4′), α.γ-Dipyridyl*** $C_{10}H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten beim Durchleiten von Pyridin durch ein rotglühendes Glasrohr (ROTH, *B.* 19, 360; vgl. H. MEYER, HOFMANN-MEYER, *J. pr.* [2] 102 [1921], 287). — Hellgelbes Öl, das beim Erwärmen angenehm aromatisch riecht. Kp: 280—282°; schwer flüchtig mit Wasserdampf (R.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Wasser (R.). — $C_{10}H_8N_2 + 2HCl$. Hygroskopische Nadeln. Löslich in Wasser, mäßig löslich in Alkohol (R.). — $C_{10}H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Krystalle (aus salzsaurer Lösung) (R.). — Pikrat. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 208°; löslich in Wasser und Alkohol (R.).

8. ***Dipyridyl-(3.3′), β.β-Dipyridyl*** $C_{10}H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von wasserfreier Dipyridyl-(3.3′)-dicarbonsäure-(2.2′) auf 190° oder bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes dieser Säure in Gegenwart von Ätzkalk (SKRAUP, VORTMANN, *M.* 4, 590). Bei der trocknen Destillation von Pyridin-sulfonsäure-(3) (LEONE, OLIVERI, *G.* 15, 276). — Sehr hygroskopische, bei gewöhnlicher Temperatur geruchlose Krystalle (S., V.). F: 68° (L., O.). Kp_{736}: 291—292° (unkorr.)[1] (S., V.). D_4^0: 1,1757; D_4^{20}: 1,1635; D_4^{40}: 1,1493 (unterkühlt) (S., V.). In jedem Verhältnis löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther (S., V.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in warmer verdünnter schwefelsaurer Lösung Nicotinsäure (S., V.). Gibt beim Behandeln mit Zinn und konz. Salzsäure Nicotidin (S. 119) (S., V.; vgl. SMITH, *Am. Soc.* 53 [1931], 278, 282). — $C_{10}H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelber Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther (S., V.; L., O.). — Pikrat $C_{10}H_8N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Prismen. F: 232°; sehr schwer löslich in Alkohol (S., V.).

9. ***Dipyridyl-(4.4′), γ.γ-Dipyridyl*** $C_{10}H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. Das Molekulargewicht ist vaporimetrisch bestimmt (ANDERSON, *A.* 154, 277; vgl. WEIDEL, RUSSO, *M.* 3, 856). — *B.* Neben anderen Produkten bei der Behandlung von Pyridin mit Natrium und Einw. von feuchter Luft auf das Reaktionsprodukt (ANDERSON, *A.* 154, 271, 273; vgl. WEIDEL, RUSSO, *M.* 3, 851; SMITH, *Am. Soc.* 46 [1924], 414). Neben Pyridin bei der trocknen Destillation von picolinsaurem Calcium (WEIDEL, *B.* 12, 2000). Aus Dipyridyl-(4.4′)-dicarbonsäure-(2.2′) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Erhitzen mit Eisessig im Rohr auf 180° (HEUSER, STOEHR, *J. pr.* [2] 44, 407). Beim Erhitzen von Dipyridyl-(4.4′)-dicarbonsäure-(3.3′) mit Eisessig im Rohr auf 300° (ST., WAGNER, *J. pr.* [2] 48, 12). Beim Erhitzen von Dipyridyl-(4.4′)-tetracarbonsäure-(2.6.2′.6′) mit Eisessig im Rohr auf 200° (HUTH, *B.* 31, 2282). — Bitter schmeckende Nadeln (aus Wasser) mit 2 H_2O (WEIDEL, RUSSO). Schmilzt wasserhaltig bei 73° (WEIDEL, RUSSO), wasserfrei bei 111—112° (HEU., ST.; ST., WAG.). Sublimierbar (AN.; WEIDEL, RUSSO). Kp_{760}: 304,8° (korr.) (WEIDEL, RUSSO). Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform (WEIDEL, RUSSO), leicht löslich in Äther, ziemlich schwer in Wasser (AN.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in heißer schwefelsaurer Lösung Pyridin-carbonsäure-(4) (WEIDEL, RUSSO). Gibt bei gelindem Erwärmen mit Zinn und konz. Salzsäure Isonicotin (S. 119) (WEIDEL, RUSSO). Beim Behandeln mit Natrium in Isoamylalkohol erhält man Dipiperidyl-(4.4′) (S. 38) (AHRENS, *B.* 24, 1479). Einw. von Brom: AN. — Dipyridyl-(4.4′) gibt mit Kaliumferrocyanid in salzsaurer, nicht allzu verdünnter Lösung einen farblosen Niederschlag, der bald schmutzig

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] gibt SMITH, *Am. Soc.* 52 [1930], 400 den korrigierten Siedepunkt 300—301° an.

indigoblau wird und sich in viel Wasser mit purpurroter Farbe auflöst (AN.; WEITZ, ROTH, NELKEN, *A.* **425** [1921], 183; vgl. HEU., ST.; ST., WAG.); mit Kaliumferricyanid erfolgt unter denselben Bedingungen erst nach einiger Zeit eine Ausscheidung von schwefelgelben Krystallen (AN.). Die Salze reagieren sauer (WEIDEL, RUSSO). — $C_{10}H_8N_2 + 2HCl$. Krystalle (aus Wasser) (WEIDEL, RUSSO). Monoklin prismatisch (BŘEZINA, *M.* **3**, 858; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 657, 696). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther (AN.). — $C_{10}H_8N_2 + 2HNO_3$. Krystalle (aus Wasser). Rhombisch bipyramidal (BŘEZINA, *M.* **3**, 861; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 657, 697). F: 256° (unkorr.) (WEIDEL, RUSSO). Mäßig löslich in Wasser (AN.). — $C_{10}H_8N_2 + H_2SO_4 + 2H_2O$. Prismen, die bei 100° das Krystallwasser verlieren (WEIDEL, RUSSO). Zerfließt an feuchter Luft; kaum löslich in Alkohol (AN.). — $C_{10}H_8N_2 + 2HNO_3 + 2AgNO_3$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (AN.). — $C_{10}H_8N_2 + 2HCl + ZnCl_2$. Nadeln (aus Wasser). Löslich in 8 Tln. Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (AN.). — $C_{10}H_8N_2 + 2HCl + HgCl_2$. Monoklin prismatische (BŘEZINA, *M.* **3**, 859; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 657, 696) Krystalle (WEIDEL, RUSSO). — $C_{10}H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag (WEIDEL, RUSSO). Sehr schwer löslich (AN.) in Wasser (H., ST.).

Bis-hydroxymethylat $C_{12}H_{16}O_2N_2 = (HO)(CH_3)NC_5H_4 \cdot C_5H_4N(CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_{12}H_{14}N_2I_2$. *B.* Bei der Einw. von Methyljodid auf Dipyridyl-(4.4′) in Gegenwart von etwas Methanol (WEIDEL, RUSSO, *M.* **3**, 863). Krystalle (aus Wasser). Monoklin (BŘEZINA). Leicht löslich in Wasser. Die Lösung des Jodids wird bei Zusatz von Kalilauge oder Silberoxyd intensiv blau, bei weiterem Zusatz von Kalilauge violett und schließlich unter Abscheidung von dunklen Flocken mißfarben.

Bis-hydroxyäthylat $C_{14}H_{20}O_2N_2 = (HO)(C_2H_5)NC_5H_4 \cdot C_5H_4N(C_2H_5) \cdot OH$. — Jodid $C_{14}H_{18}N_2I_2$. *B.* Beim Erhitzen von wasserfreiem Dipyridyl-(4.4′) mit Äthyljodid im Rohr auf 100° (ANDERSON, *A.* **154**, 279; vgl. WEIDEL, RUSSO, *M.* **3**, 856, 864). Nadeln; leicht löslich in Wasser, viel schwerer in Alkohol und Äther (A.). Beim Behandeln des Jodids mit Silberoxyd erhält man eine purpurrote, stark alkalisch reagierende Lösung, die beim Eindampfen einen dunklen, amorphen Rückstand hinterläßt (A.).

2. Stammkerne $C_{11}H_{10}N_2$.

1. ***3-p-Tolyl-pyridazin*** $C_{11}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 7-stdg. Kochen von 6-Chlor-3-p-tolyl-pyridazin mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor (KATZENELLENBOGEN, *B.* **34**, 3833). — Tafeln (aus Wasser). F: 106—107°. Sublimiert schon bei ca. 90° in Stäbchen oder Täfelchen. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Aceton, Essigester, Chloroform und Benzol, schwerer in Ligroin und Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in heißer alkalischer Lösung 3-[4-Carboxy-phenyl]-pyridazin. Bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol erhält man 3-p-Tolyl-hexahydropyridazin und eine Verbindung $C_{11}H_{15}N$ (s. u.). — $C_{11}H_{10}N_2 + HCl + AuCl_3$. Hellgelbes Krystallpulver. Schmilzt unscharf bei 198°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — $2C_{11}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbes Krystallpulver. Sintert bei ca. 90° und zersetzt sich bei ca. 125°. Schwer löslich in Alkohol und Wasser. — Pikrat $C_{11}H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Prismen (aus Alkohol). F: 151°. Schwerer löslich in Wasser als in Alkohol.

[Formel: Pyridazinring mit $\cdot C_6H_4 \cdot CH_3$]

Verbindung $C_{11}H_{15}N$. Zur Konstitution vgl. KATZENELLENBOGEN, *B.* **34**, 3837, 3839; STARR, BULBROOK, HIXON, *Am. Soc.* **54** [1932], 3973. — *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Öl von fettaminartigem Geruch; flüchtig mit Wasserdampf; die wäßr. Lösung reagiert alkalisch (K.). — Pikrat $C_{11}H_{15}N + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle. F: 150°; leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester, Benzol und Chloroform, schwerer in Wasser, noch schwerer in Ligroin (K.).

3-p-Tolyl-pyridazin-mono-hydroxymethylat $C_{12}H_{14}ON_2 = NC_4H_3(C_6H_4 \cdot CH_3)N(CH_3) \cdot OH$. — *B.* Das Jodid entsteht bei der Einw. von Methyljodid auf 3-p-Tolyl-pyridazin bei gewöhnlicher Temperatur (KATZENELLENBOGEN, *B.* **34**, 3836). — Jodid $C_{12}H_{13}N_2 \cdot I$. Gelbe Prismen. Erweicht unter Rotfärbung bei ca. 94° und schmilzt bei 182—183°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. — $2C_{12}H_{13}N_2 \cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbes Krystallpulver. Zersetzt sich bei 214—215° unter Aufschäumen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_{12}H_{13}N_2 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Citronengelbe Prismen. F: 183° bis 184°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

6-Chlor-3-p-tolyl-pyridazin $C_{11}H_9N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3-p-Tolyl-pyridazon-(6) (Syst. No. 3569) mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (KATZENELLENBOGEN, *B.* **34**, 3830). — Prismen (aus Alkohol). F: 153°. Sublimiert bei 90—100° in Prismen. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Essigester und Aceton, unlöslich in Wasser. Löst sich in konz. Salzsäure. Liefert bei 1½-stdg. Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor 6-Jod-3-p-tolyl-pyridazin, bei längerem Kochen (etwa 7 Stdn.) 3-p-Tolyl-pyridazin.

[Formel: Pyridazinring mit Cl und $\cdot C_6H_4 \cdot CH_3$]

6-Jod-3-p-tolyl-pyridazin $C_{11}H_9N_2I$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Prismen (aus Alkohol). F: 188°; leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser (K., *B.* **34**, 3833).

3-[x-Nitro-4-methyl-phenyl]-pyridazin $C_{11}H_9O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von Salpeter in eine gekühlte Lösung von 3-p-Tolyl-pyridazin in konz. Schwefelsäure (K., *B.* **34**, 3834). — Nadeln (aus viel Wasser). F: 133°. Leicht löslich in siedendem Alkohol, schwer in Wasser. — $C_{11}H_9O_2N_3 + HCl + AuCl_3$. Hellgelbe Stäbchen (aus verd. Salzsäure). Schmilzt nach vorangehendem Erweichen bei 211—212°. Schwer löslich. — $2C_{11}H_9O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Krystalle. F: 258° (Zers.). Schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_{11}H_9O_2N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Prismen. F: ca. 184°. Schwer löslich.

2. ***5-Methyl-3-phenyl-pyridazin*** $C_{11}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei etwa 14-stdg. Kochen von 6-Chlor-5-methyl-3-phenyl-pyridazin mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (Oppenheim, *B.* **34**, 4232). — Nadeln (aus Wasser). F: 95°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Wasser und Ligroin. Leicht löslich in verd. Säuren. — Hydrojodid. Gelbbraune Nadeln. Sintert bei 90° und schmilzt bei 140°. — $C_{11}H_{10}N_2 + H_2CrO_4$. Nadeln.

6-Chlor-5-methyl-3-phenyl-pyridazin $C_{11}H_9N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 5-Methyl-3-phenyl-pyridazon-(6) (Syst. No. 3569) mit Phosphoroxychlorid (O., *B.* **34**, 4231). — Nadeln (aus Alkohol). F: 141—142°. Sehr leicht löslich in Essigester, Benzol und Xylol, schwerer in Alkohol, Methanol, Isoamylalkohol, Eisessig und Äther, sehr schwer in Ligroin, fast unlöslich in Wasser. Löst sich in konz. Salzsäure.

3. ***3-Methyl-6-phenyl-pyridazin*** $C_{11}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von Phenacylaceton mit Hydrazinhydrat in wenig Alkohol und Destillation des Rohprodukts unter 10—20 mm Druck (Paal, Dencks, *B.* **36**, 492). — Nadeln (aus Ligroin). F: 104—105°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol, schwer in Wasser und Ligroin. Löst sich in verd. Mineralsäuren. — Liefert beim Erhitzen mit 5%iger Salpetersäure im Rohr auf 150° bis 160° 6-Phenyl-pyridazin-carbonsäure-(3). — $C_{11}H_{10}N_2 + H_2CrO_4$. Goldgelbe Nadeln. F: 118—120°. Leicht löslich in heißem Wasser. — Chloroaurat. Gelbe Nadeln. F: 112° bis 115°. Leicht löslich in Alkohol. Wird durch viel Wasser hydrolysiert. — $C_{11}H_{10}N_2 + HCl + HgCl_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 184—185°. — $2C_{11}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Prismen. F: 195—197°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol.

4. ***4-Methyl-2-phenyl-pyrimidin*** $C_{11}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 6-Chlor-4-methyl-2-phenyl-pyrimidin mit Zinkstaub in Wasser (Schmidt, *B.* **35**, 1575). — Stark lichtbrechende, allmählich zu Stäbchen vom Schmelzpunkt 22,5° erstarrende Flüssigkeit. Kp_{763}: 279°. — $C_{11}H_{10}N_2 + HNO_3$. Stäbchen (aus Alkohol). F: 113° (Zers.). — $2C_{11}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. — Pikrat $C_{11}H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol).

6-Chlor-4-methyl-2-phenyl-pyrimidin $C_{11}H_9N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Methyl-2-phenyl-pyrimidon-(6) (Syst. No. 3569) beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid (Pinner, *B.* **17**, 2520; **18**, 762) oder beim Kochen mit Phosphoroxychlorid (Schmidt, *B.* **35**, 1575). — Plättchen (aus Äther). F: 71°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwieriger in Ligroin, unlöslich in Wasser (P., *B.* **18**, 762). — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und Wasser 4-Methyl-2-phenyl-pyrimidin (Sch.). Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 150° bis 160° 6-Amino-4-methyl-2-phenyl-pyrimidin (Syst. No. 3569) (P., *B.* **20**, 2363). Liefert beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung 6-Äthoxy-4-methyl-2-phenyl-pyrimidin (Syst. No. 3511) (P., *B.* **18**, 2850). Beim Erwärmen mit Anilin erhält man 6-Anilino-4-methyl-2-phenyl-pyrimidin (Syst. No. 3569) (P., *B.* **18**, 2852).

5. ***2.3-Trimethylen-chinoxalin*** $C_{11}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei kurzem Erwärmen von Cyclopentandion-(1.2) mit o-Phenylendiamin in verd. Alkohol (Dieckmann, *B.* **35**, 3211). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Wasser). F: 102—103°. Kp: ca. 290°. Sehr leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, außer in Ligroin und kaltem Wasser; die Löslichkeit in Wasser ist bei ca. 70° am größten. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotgelb,

die Lösung in konz. Salzsäure intensiv blaugrün. Die Lösungen in verd. Mineralsäuren sind anfangs farblos, werden aber nach einiger Zeit, besonders beim Erwärmen, intensiv blaugrün.

6. ***5-Methyl-[indeno-1'.2':3.4-pyrazol]***[1], ***5-Methyl-3.4(CH₂)-benzylen-pyrazol*** $C_{11}H_{10}N_2$, Formel I bezw. II.

I. II. III.

2-Phenyl-5-methyl-[indeno-1'.2':3.4-pyrazol][1], 2-Phenyl-5-methyl-3.4(CH_2)-benzylen-pyrazol $C_{17}H_{14}N_2$, Formel III. *B.* Bei der Einw. von Salzsäure auf das Monophenylhydrazon des 2-Acetyl-hydrindons-(1) (Bd. XV, S. 172) in methylalkoholischer Lösung (THIELE, FALK, *A.* 347, 120). — Prismen (aus verd. Methanol). F: 84°. Unlöslich in Wasser.

7. ***N.N'-Methylen-naphthylen-diamin-(1.2), [Naphtho-1'.2':4.5-imidazolin]***[1] $C_{11}H_{10}N_2$, Formel IV.

IV. V.

3-Äthyl-1-p-tolyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazolin][1] $C_{20}H_{20}N_2$, Formel V. *B.* Beim Eingießen von Formaldehyd in eine siedende alkoholische Lösung von N¹-Äthyl-N²-p-tolyl-naphthylendiamin-(1.2) (O. FISCHER, FRITZWEILER, *B.* 27, 2778). — Prismen (aus Alkohol und Benzol). F: 175—178°. Löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Äther und Ligroin. Die Lösungen zeigen eine schwache blaue Fluorescenz. Zersetzt sich nicht beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure im Rohr auf 150°.

1-p-Tolyl-3-benzyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazolin][1] $C_{25}H_{22}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eingießen von Formaldehyd in eine siedende alkoholische Lösung von N²-p-Tolyl-N¹-benzyl-naphthylendiamin-(1.2) (O. FISCHER, FRITZWEILER, *B.* 27, 2779). — Prismen (aus mäßig verd. Alkohol). F: 125°. Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin. Die Lösungen fluorescieren blau.

3. Stammkerne $C_{12}H_{12}N_2$.

1. ***4-[β-Phenäthyl]-pyrimidin*** $C_{12}H_{12}N_2$, Formel VI.

VI. VII.

4-[α.β-Dibrom-β-phenyl-äthyl]-pyrimidin $C_{12}H_{10}N_2Br_2$, Formel VII. *B.* Bei Zusatz von Bromwasser zu einer bromwasserstoffsauren Lösung von 4-Styryl-pyrimidin (GABRIEL, COLMAN, *B.* 36, 3384). — Bräunlichgelbe Platten (aus Alkohol). F: 225—226° (Zers.).

2. ***4-Methyl-2-p-tolyl-pyrimidin*** $C_{12}H_{12}N_2$, Formel VIII.

VIII. IX.

6-Chlor-4-methyl-2-p-tolyl-pyrimidin $C_{12}H_{11}N_2Cl$, Formel IX. *B.* Beim Erwärmen von 4-Methyl-2-p-tolyl-pyrimidon-(6) (Syst. No. 3569) mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (JOHNSON, STOREY, *Am.* 40, 144). — Prismen (aus Alkohol). F: 107°. — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 180—190° 6-Amino-4-methyl-2-p-tolyl-pyrimidin (Syst. No. 3569). Liefert beim Kochen mit Kaliumrhodanid in Alkohol 6-Rhodan-4-methyl-2-p-tolyl-pyrimidin (Syst. No. 3511).

3. ***4.6-Dimethyl-2-phenyl-pyrimidin*** $C_{12}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Acetylaceton auf salzsaures Benzamidin in wäßriger, Kaliumcarbonat enthaltender Lösung (PINNER, *B.* 26, 2124). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 83°. Kp: 276°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol, kaum löslich in Wasser. Löst sich in Säuren.

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

4. ***2.6 (oder 2.7) - Dimethyl - 3 - vinyl - chinoxalin*** $C_{12}H_{12}N_2$, Formel I oder II.

6 (oder 7)-Methyl-2-dichlormethyl-3-[β-chlor-vinyl]-chinoxalin $C_{12}H_9N_2Cl_3$, Formel III oder IV. *B.* Bei kurzem Erhitzen einer Lösung von 1.5.5-Trichlor-penten-(1)-dion-(3.4) (Bd. I, S. 803) in Eisessig mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von asymm. o-Toluylendiamin (ZINCKE, *B.* **23**, 3782). — Nadeln (aus Benzin). F: 96°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

5. ***2.2′ - Dimethyl - dipyridyl - (4.4′)*** $C_{12}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei mehrtägiger Einw. von Natrium auf α-Picolin bei Zimmertemperatur und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser (HEUSER, STOEHR, *J. pr.* [2] **42**, 430; **44**, 404; vgl. AHRENS, *B.* **21**, 2930). — Krystallisiert aus Ligroin in Nadeln, aus Wasser in Blättern mit 4 H_2O vom Schmelzpunkt 37—38°; verliert das Krystallwasser im Vakuumexsiccator und schmilzt dann bei 84°; Kp: 303—306°; kaum flüchtig mit Wasserdampf; schwerer als Wasser; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, löslich in Wasser und Ligroin (H., ST., *J. pr.* [2] **42**, 433, 434). — Liefert bei längerer Einw. von Kaliumpermanganat in wäßr. Lösung bei etwa 40° Dipyridyl-(4.4′)-dicarbonsäure-(2.2′), 2-Methyl-dipyridyl-(4.4′)-carbonsäure-(2′) und Lutidinsäure (Bd. XXII, S. 153) (H., ST., *J. pr.* [2] **42**, 438; **44**, 405). — Salze: H., ST., *J. pr.* [2] **42**, 435. — $C_{12}H_{12}N_2 + 2HCl$ (über Schwefelsäure getrocknet). Hygroskopische Blätter (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol. — $C_{12}H_{12}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Tiefgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 209° bis 210° (Zers.). Löslich in Wasser, schwerer löslich in Alkohol. — Zinndoppelsalz. Gelbe Nadeln (aus Wasser oder salzsaurer Lösung). F: 179—180°. Schwer löslich in Wasser. — $C_{12}H_{12}N_2 + 2HCl + 6HgCl_2$. Täfelchen (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 220° (Zers.). — $C_{12}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Blätter. Verkohlt beim Erhitzen. Sehr schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — Pikrat $C_{12}H_{12}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Täfelchen (aus Wasser). F: 240° (Zers.). Äußerst schwer löslich in Wasser, noch schwerer in Alkohol.

6. ***3.3′ - Dimethyl - dipyridyl - (4.4′)*** $C_{12}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei mehrtägiger Einw. von Natrium auf wasserfreies β-Picolin in der Kälte und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser (STOEHR, WAGNER, *J. pr.* [2] **48**, 2). — Tafeln (aus verd. Alkohol), Prismen oder Tafeln (aus Ligroin). F: 125°. Kp: ca. 301° (korr.). Mit Wasserdampf sehr schwer flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, löslich in Benzol, schwer löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem Ligroin. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Dipyridyl-(4.4′)-dicarbonsäure-(3.3′). — $C_{12}H_{12}N_2 + 2HCl$ (bei 105—110°). Nadeln (aus Alkohol). Sublimierbar. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol, Benzol, Äther und Chloroform. — $C_{12}H_{12}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Hellgelbe Blättchen (aus verd. Salzsäure). F: 263° (Zers.). Fast unlöslich in Wasser und Alkohol. — $C_{12}H_{12}N_2 + 2HCl + 4HgCl_2$. Krystalle (aus verd. Salzsäure). Monoklin prismatisch (F. FISCHER; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 697). F: 221—222°. Unlöslich in kaltem Wasser. — $C_{12}H_{12}N_2 + PtCl_4$. *B.* Beim Kochen des normalen Chloroplatinats (s. u.). mit Wasser. Hellgelbe Krystalle. Unlöslich in Wasser. — $C_{12}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe bis rotgelbe Krystalle. Verkohlt bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in Wasser und verd. Salzsäure. — Pikrat $C_{12}H_{12}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 230° (Zers.). Unlöslich in kaltem Wasser.

Bis-hydroxymethylat $C_{14}H_{20}O_2N_2 = (HO)(CH_3)NC_5H_3(CH_3)\cdot C_5H_3(CH_3)N(CH_3)\cdot OH$. — *B.* Das Jodid entsteht bei 24-stdg. Aufbewahren von 3.3′-Dimethyl-dipyridyl-(4.4′) mit überschüssigem Methyljodid und wenig Methanol im geschlossenen Gefäß bei gewöhnlicher Temperatur (ST., W., *J. pr.* [2] **48**, 7). — Jodid $C_{14}H_{18}N_2I_2$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Äußerst leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol. — $C_{14}H_{18}N_2I_2 + CdI_2$. Krystalle (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser. — $C_{14}H_{18}N_2Cl_2 + 4HgCl_2$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 148—149°. Sehr schwer löslich in Wasser. — $C_{14}H_{18}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Blättchen (aus verd. Salzsäure). Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol.

7. ***4.4′-Dimethyl-dipyridyl-(x.x′)*** $C_{12}H_{12}N_2 = NC_5H_3(CH_3)\cdot C_5H_3(CH_3)N$. *B.* Bei der Einw. von Natrium auf γ-Picolin und Zersetzung des Reaktionsprodukts an feuchter Luft (AHRENS, *B.* **38**, 156). — Krystalle. Leicht löslich in Alkohol und Äther sowie mit alkal. Reaktion in Wasser. — $C_{12}H_{12}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Hellgelbe Warzen (aus konzentrierter salzsaurer Lösung). — $C_{12}H_{12}N_2 + 2HCl + 4HgCl_2$. Krystalle. F: 185°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, leichter nach Ansäuern mit Salzsäure. — $C_{12}H_{12}N_2 + 2HCl$

$+PtCl_4$. Krystalle. Zersetzt sich langsam oberhalb 250°. Schmilzt noch nicht bei 275°. — Pikrat $C_{12}H_{12}N_2+2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 194° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

4. Stammkerne $C_{13}H_{14}N_2$.

1. ***4.6-Dimethyl-2-benzyl-pyrimidin*** $C_{13}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Acetylaceton auf salzsaures Phenacetamidin (Bd. IX, S. 445) in wäßriger, Kaliumcarbonat enthaltender Lösung (PINNER, *B.* **26**, 2124, 2125). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 80°. Kp: 274°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol, kaum löslich in Wasser. Löst sich in Säuren.

2. ***4.6-Dimethyl-2-p-tolyl-pyrimidin*** $C_{13}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Acetylaceton auf salzsaures p-Tolamidin (Bd. IX, S. 489) in wäßriger, Kaliumcarbonat enthaltender Lösung (P., *B.* **26**, 2124, 2125). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 128°. Kp: 294°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol, kaum löslich in Wasser. Löslich in Säuren.

3. ***2-Methyl-5-styryl-3.6-dihydro-pyrazin(?)*** $C_{13}H_{14}N_2$ = $N<^{CH_2 \text{———} C(CH_3)}_{C(CH:CH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2}>N(?)$. *B.* Aus Aminoaceton und Benzaldehyd in Gegenwart von verd. Natronlauge (ALEXANDER, *M.* **25**, 1074). — Hellgelbe Flüssigkeit. Kp_{10}: 151°. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Isoamylalkohol 2-Methyl-5-β-phenäthyl-hexahydropyrazin(?). Zersetzt sich beim Erhitzen mit viel Wasser und einigen Tropfen Salzsäure im Rohr auf 180° unter Bildung von Benzaldehyd. — $C_{13}H_{14}N_2+HCl$. Sehr hygroskopischer Niederschlag. — $2C_{13}H_{14}N_2+2HCl+PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser.

4. ***4.5-Dimethyl-2-styryl-imidazol, 4.5-Dimethyl-2-styryl-glyoxalin*** $C_{13}H_{14}N_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C\text{—}N \\ CH_3\cdot C\cdot NH \end{matrix}>C\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Diacetyl mit Zimtaldehyd und alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (WADSWORTH, *Soc.* **57**, 11). — Warzen (aus Benzol). F: 201—202°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther, sehr schwer in siedendem Wasser. — $2C_{13}H_{14}N_2+2HCl+PtCl_4$. Gelbe Nadeln.

5. ***α.γ-Di-α-pyridyl-propan, Di-α-picolyl-methan*** $C_{13}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von α-Picolin mit 1 Mol Methylal in Gegenwart von geschmolzenem Zinkchlorid im Rohr auf 280—290° (LADENBURG, *B.* **21**, 3100). — Hellgelbes Öl von schwachem Geruch. Kp_{760}: 319—323°; Kp_{50}: 203—208°. D^0: 1,0281. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in verd. Salzsäure. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol Di-α-pipecolyl-methan (S. 38). — $2C_{13}H_{14}N_2+4HCl+3AuCl_3+1^1/_2H_2O$. Nadeln. Wird bei 120° wasserfrei und schmilzt dann bei 160°. — $C_{13}H_{14}N_2+2HCl+4HgCl_2$. Krystalle (aus Wasser). F: 161°. — $C_{13}H_{14}N_2+2HCl+PtCl_4$. Blättchen (aus Wasser). F: 215° (Zers.). Schwer löslich in Wasser.

6. ***N.N'-Isopropyliden-naphthylendiamin-(1.8), 2.2-Dimethyl-2.3-dihydro-perimidin*** $C_{13}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2-Methyl-perimidin beim Erhitzen von Acetylaceton mit 2 Mol Naphthylendiamin-(1.8) und heißer Salzsäure (SACHS, *A.* **365**, 162). Beim Kochen von schwefelsaurem Naphthylendiamin-(1.8) und Aceton mit Wasser (BASF, D. R. P. 122475; *C.* **1901** II, 447; *Frdl.* **6**, 220; vgl. SACHS, *A.* **365**, 61). — Nadeln (aus Wasser). F: 117° (S.).

5. 2.6.2'.6'-Tetramethyl-dipyridyl-(4.4') $C_{14}H_{16}N_2$.

s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.6-Dimethyl-pyridin mit Natrium im Rohr auf 180—200° und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (HUTH, *B.* **31**, 2280; **32**, 2209). — Nadeln (aus Wasser). F: 148—149°; leicht löslich in siedendem Wasser, löslich in Alkohol und Äther (H., *B.* **31**, 2280). Liefert bei der

Oxydation mit Kaliumpermanganat-Lösung bei ca. 45° Dipyridyl-(4.4')-tetracarbonsäure-(2.6.2'.6') (H., *B.* 31, 2282; 32, 2211). — $C_{14}H_{16}N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt noch nicht bei 260° (H., *B.* 32, 2210). — $C_{14}H_{16}N_2 + HBr$. Krystalle (aus Alkohol), die bis 260° nicht schmelzen (H., *B.* 32, 2210). — $C_{14}H_{16}N_2 + HI$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Bräunt sich bei 270°, ohne zu schmelzen (H., *B.* 32, 2210). — $C_{14}H_{16}N_2 + HNO_3 + 1^1/_2H_2O$. Prismen (aus Alkohol). Schmilzt wasserhaltig bei 145°; das wasserfreie Salz schmilzt nicht bis 280°; schwer löslich in Alkohol (H., *B.* 32, 2210). — $C_{14}H_{16}N_2 + 2H_2SO_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 265° (Zers.) (H., *B.* 32, 2211). — $C_{14}H_{16}N_2 + AgNO_3$. Krystalle, die sich bei 250° schwärzen, ohne bis 280° zu schmelzen (H., *B.* 32, 2210). — $C_{14}H_{16}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 216° (H., *B.* 31, 2281). — $C_{14}H_{16}N_2 + 2HCl + 2HgCl_2$. Blättchen oder Spieße. Verkohlt bei 280° (H., *B.* 31, 2282). — $C_{14}H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt noch nicht bei 280° (H., *B.* 31, 2281). — Pikrat $C_{14}H_{16}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Beginnt bei 230° sich zu schwärzen und schäumt bei 273° auf (H., *B.* 31, 2281).

6. 1.8-Dimethyl-2.9-diaza-6.7.8.9.3'.4'.5'.6'-oktahydro-[benzo-1'.2':4.5-acenaphthylen][1][2], 2.3-Dimethyl-6.7-tetramethylen-1.11-diaza-3.4.5.11-tetrahydro-acenaphthylen[2], 2-Methyl-1.7-[α-methyl-trimethylen]-5.6-tetramethylen-benzimidazol („α-Methyl-ar.-oktahydro-β-naphthochinaldimidazol") $C_{16}H_{20}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 8⟩-[2-methyl-1.2.3.4.3'.4'.5'.6'-oktahydro-(benzo-1'.2':5.6-chinolin)] (Bd. XXII, S. 576) mit Zinkstaub in alkal. Lösung und Erhitzen des erhaltenen, nicht näher beschriebenen 8-Amino-2-methyl-1.2.3.4.3'.4'.5'.6'-oktahydro-[benzo-1'.2':5.6-chinolins] mit Eisessig und einigen Tropfen Essigsäureanhydrid und wenig Natriumacetat (BAMBERGER, STRASSER, *B.* 24, 2668). — $C_{16}H_{20}N_2 + HCl$. Prismen (aus Alkohol). F: 262° (Zers.).

7. Stammkerne $C_{20}H_{28}N_2$.

1. *[Dibornyleno-2'.3':3.4; 3''.2'':5.6-pyridazin]*[1] $C_{20}H_{28}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 5-stdg. Kochen von 40 g Dicamphochinon mit 32 g salzsaurem Hydrazin in Essigsäure (ODDO, *G.* 27 I, 172). — Schuppen (aus 50%igem Alkohol). F: 201—202°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser und Alkalien. Löslich in Säuren. $[\alpha]_D^{18}$: +52,6° (Benzol; p = 5). Physiologische Wirkung des Hydrochlorids: LO MONACO, ODDO, *R. A. L.* [5] 6 II, 147. — $C_{20}H_{28}N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 230—235°. — $C_{20}H_{28}N_2 + HCl + AuCl_3$. Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 195—199° (Zers.). Fast unlöslich in Ligroin und Benzol. — $2C_{20}H_{28}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rote Prismen. Schwärzt sich beim Erhitzen; ist bei 260° noch nicht geschmolzen. — Pikrat $C_{20}H_{28}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen. F: 237° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser, fast unlöslich in Benzol, Ligroin, Äther und Schwefelkohlenstoff.

Mono-hydroxymethylat $C_{21}H_{32}ON_2 = NC_{20}H_{28}N(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht bei der Einw. von Methyljodid auf [Dibornyleno-2'.3':3.4; 3''.2'':5.6-pyridazin] in wenig Benzol; beim Behandeln des Jodids mit feuchtem Silberoxyd entsteht die freie (nicht analysierte) Base (ODDO, *G.* 27 I, 177). — Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Ligroin. — Chlorid. Nadeln. F: 170° (Zers.). — $C_{21}H_{31}N_2\cdot I$. Nadeln (aus Wasser). F: 201—202°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Benzol und Ligroin. — Nitrat. Krystalle. Erweicht bei 190° und zersetzt sich bei 210°. — $C_{21}H_{31}N_2\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 200—202°.

2. *[Dibornyleno-2'.3':2.3; 2''.3'':5.6-pyrazin]*[1] $C_{20}H_{28}N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. EINHORN, JAHN, *B.* 35, 3661; FORSTER, SPINNER, *Soc.* 101 [1912], 1345.

a) *Niedrigerschmelzende Form*, „Dicamphenpyrazin". *B.* Bei der Oxydation von Dihydrodicamphenpyrazin (S. 198) mit Eisenchlorid in salzsaurer Lösung (DUDEN,

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

[2]) Über den Gebrauch des Präfixes „Aza" vgl. STELZNER, Literatur-Register der Organischen Chemie, Bd. V, S. IX—XV.

PRITZKOW, *A.* **307**, 223). In geringer Menge neben anderen Produkten bei längerem Aufbewahren von α-Amino-campher bei Sommertemperatur (D., P., *A.* **307**, 216). Neben Isodicamphenpyrazin (s. u.) und anderen Produkten beim Erhitzen von α-Amino-campher (Bd. XIV, S. 10) und seinem salzsauren Salz im Rohr auf 220—230° (EI., J., *B.* **35**, 3659, 3665). — Spieße (aus Alkohol). F: 157°; Kp_{748}: 326°; leicht flüchtig mit Wasserdampf; schwache Base; löst sich in konz. Säuren unter Salzbildung; wird aus den sauren Lösungen durch Wasserzusatz unverändert gefällt (D., P.). — Liefert beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure Dihydrodicamphenpyrazin, bei der Reduktion mit überschüssigem Natrium in Alkohol Dicamphanpiperazin (S. 122) (D., P.). — Salze: D., P. — Verbindung mit Silbernitrat. Täfelchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt oberhalb 270°. — Chloroaurat. Zersetzungspunkt: 240°. — $C_{20}H_{28}N_2 + 2HgCl_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 249°.

Mono-hydroxymethylat $C_{21}H_{32}ON_2 = NC_{20}H_{28}N(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen einer methylalkoholischen Lösung von Dicamphenpyrazin mit überschüssigem Methyljodid im Rohr auf ca. 100° (DUDEN, PRITZKOW, *A.* **307**, 226). — Beim Schmelzen des Jodids für sich oder Erhitzen mit Alkalien erhält man Dicamphenpyrazin zurück. — Jodid $C_{21}H_{31}N_2\cdot I + H_2O$. Blaßgelbe Nadeln (aus Wasser), die sich über Schwefelsäure oder bei 100° unter Verlust des Krystallwassers tiefgelb färben. Leicht löslich in Wasser und Chloroform, unlöslich in Äther. — Chloroplatinat $2C_{21}H_{31}N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Prismen (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich oberhalb 260°.

b) ***Höherschmelzende Form***, „Isodicamphenpyrazin". *B.* s. o. bei der niedrigerschmelzenden Form. — Prismen (aus Aceton). Tetragonal (JAHN, *B.* **35**, 3666; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 837). F: 202—203°; unzersetzt destillierbar; schwer flüchtig mit Wasserdampf; ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser; schwache Base; löst sich in konz. Mineralsäuren, aus denen es auf Zusatz von Wasser unverändert gefällt wird (EINHORN, JAHN, *B.* **35**, 3666). — Wird von siedender Kaliumpermanganat-Lösung sowie von heißer konzentrierter Salpetersäure nicht angegriffen (EI., J.). — Salze: EI., J. — Verbindung mit Silbernitrat. Nadeln (aus Alkohol), die sich oberhalb 265° zersetzen. — $C_{20}H_{28}N_2 + HgCl_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 236°. Unlöslich in Wasser. — Pikrat $C_{20}H_{28}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 203°.

Mono-hydroxymethylat $C_{21}H_{32}ON_2 = NC_{20}H_{28}N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{21}H_{31}N_2\cdot I$. *B.* Beim Kochen von Isodicamphenpyrazin mit Methyljodid in Benzol (EI., J., *B.* **35**, 3668). Gelbe Nadeln (aus Wasser), die sich oberhalb 260° zersetzen, bei vorsichtigem Erwärmen jedoch unverändert sublimieren. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Benzol und Äther.

J. Stammkerne $C_nH_{2n-14}N_2$.

1. Stammkerne $C_{11}H_8N_2$.

1. ***N.N'-Methenyl-naphthylendiamin-(1.2), [Naphtho-1'.2':4.5-imidazol]***[1]) $C_{11}H_8N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Das ameisensaure Salz entsteht bei 10-stdg. Erhitzen von Naphthylendiamin-(1.2)-hydrochlorid mit wasserfreier Ameisensäure und Natriumformiat auf 130—140° (O. FISCHER, *B.* **32**, 1313; F., WRESZINSKI, *B.* **25**, 2714). — Blätter (aus Äther), Krystalle (aus Benzol). F: 174° (F., W.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Chloroform, Benzol, Ligroin und Wasser (F., W.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in siedendem Eisessig Benzimidazol-dicarbonsäure-(4.5) (Syst. No. 3670) (F.). Bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol entsteht x.x.x.x-Tetrahydro-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] (S. 194) (F.). — $C_{11}H_8N_2 + HCl$. Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser; färbt sich am Licht rosa (F., W.). — $2C_{11}H_8N_2 + H_2SO_4$. Blättchen (aus Alkohol) (F., W.). — $C_{11}H_8N_2 + HCl + AuCl_3$. Orangerote Nadeln. F: 269° (F.). — $2C_{11}H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus Wasser) (F.). — Formiat $C_{11}H_8N_2 + CH_2O_2$. Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser (F.).

I. [Strukturformel: Naphthalinring mit –N= und –NH– zu >CH] II. [Strukturformel: Naphthalinring mit –NH– und –N= zu >CH]

3(?)-Methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] $C_{12}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von [Naphtho-1'.2':4.5-imidazol] mit 1 Mol Methyljodid in Methanol auf 100° und Kochen des Reaktionsprodukts mit Kalilauge (O. FISCHER, WRESZINSKI, *B.* **25**, 2715; F., *B.* **34**, 933). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 88° (F.).

[Strukturformel: Naphthalinring mit –N(CH₃)– und –N= zu >CH (?)]

1) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

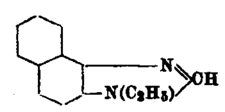
— $C_{12}H_{10}N_2 + HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (F., W.). — Chloroaurat. Goldgelbe Nadeln. — $2C_{12}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schwer löslich (F.).

1.3-Dimethyl-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazoliumhydroxyd] bezw. **1.3-Dimethyl-2-oxy-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazolin]** $C_{13}H_{14}ON_2$, Formel I bezw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die Konstitution der Salze der Formel I. — *B.* Das Jodid

I. $C_{10}H_6<\begin{matrix}N(CH_3)(OH)\\N(CH_3)\end{matrix}>CH$ II. $C_{10}H_6<\begin{matrix}N(CH_3)\\N(CH_3)\end{matrix}>CH\cdot OH$

entsteht durch Einw. von Methyljodid auf 3(?)-Methyl-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] bei 110—130° (O. FISCHER, *B.* **34**, 939) oder auch beim Erhitzen von [Naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] mit Methyljodid und Methanol auf 130—150° (F.). — Prismen. F: 123°. — Geht durch Oxydation sowie auch bei der Destillation oder bei längerem Kochen mit Natronlauge in 1.3-Dimethyl-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazolon-(2)] (Syst. No. 3570) über. — Jodid. F: 244°.

1-Äthyl-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] $C_{13}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Kochen von N^2-Äthyl-naphthylendiamin-(1.2) mit dem doppelten Gewicht Ameisensäure (O. FISCHER, *B.* **34**, 934). — Hellgelbes Öl. — $C_{13}H_{12}N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 226° (Zers.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln (aus Alkohol). F: 182°. Schwer löslich.



3-Äthyl-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] $C_{13}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Erhitzen von [Naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] mit 1 Mol Äthyljodid in wenig Alkohol auf 110° (O. FISCHER, *B.* **34**, 932). — Säulen (aus Äther). F: 129—130°. Die äther. Lösung fluoresciert blau. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 162°. Schwer löslich. — $2C_{13}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol).

N(C₂H₅) / N / CH

3-Äthyl-1-phenyl-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazoliumhydroxyd] bezw. **3-Äthyl-1-phenyl-2-oxy-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazolin]** $C_{19}H_{18}ON_2$, Formel III bezw. IV bezw. V. Die Konstitution der Base entspricht der Formel V, die der Salze der Formel III bezw. IV.

III. $C_{10}H_6<\begin{matrix}N(C_2H_5)(OH)\\N(C_6H_5)\end{matrix}>CH$ IV. $C_{10}H_6<\begin{matrix}N(C_2H_5)\\N(C_6H_5)(OH)\end{matrix}>CH$ V. $C_{10}H_6<\begin{matrix}N(C_2H_5)\\N(C_6H_5)\end{matrix}>CH\cdot OH$

— *B.* Aus N^1-Äthyl-N^2-phenyl-naphthylendiamin-(1.2) (Bd. XIII, S. 198) beim Kochen mit überschüssiger Ameisensäure und Zinkchlorid oder auch bei gelindem Erwärmen mit Chloral oder technischem Formaldehyd in Methanol (O. FISCHER, *B.* **27**, 2776). — Nadeln (aus Alkohol). F: 161°. Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Ligroin, ziemlich leicht in Alkohol, Äther und Benzol. — Die Lösungen fluorescieren. Färbt sich beim Schütteln mit konz. Schwefelsäure vorübergehend bläulich. — Die Salze werden durch Wasser leicht hydrolysiert. — Chloroplatinat $2C_{19}H_{17}N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Braungelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

1-p-Tolyl-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] $C_{18}H_{14}N_2 = C_{10}H_6<\begin{matrix}N\\N(C_6H_4\cdot CH_3)\end{matrix}>CH$. *B.* Beim Eintragen von Formaldehyd in eine kochende alkoholische Lösung von N^2-p-Tolyl-naphthylendiamin-(1.2) (Bd. XIII, S. 198) (O. FISCHER, *B.* **27**, 2778). — Prismen (aus Benzol). F: ca. 200°. Schwer löslich in Alkohol.

1(oder 3)-Acetyl-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] $C_{13}H_{10}ON_2 = NC_{11}H_7N\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus der Base und überschüssigem Acetylchlorid in Pyridin (O. FISCHER, *B.* **34**, 933). — Nadeln (aus Benzol). F: 153°.

1(oder 3)-Benzoyl-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] $C_{18}H_{12}ON_2 = NC_{11}H_7N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus der Base und Benzoylchlorid in Natronlauge (O. FISCHER, *B.* **34**, 934) oder Pyridin (HELLER, KÜHN, *B.* **37**, 3116). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120° (F.), 126° (H., K.).

3-Anilino-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] $C_{17}H_{13}N_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] **104** [1922], 102; **107** [1924], 16. — *B.* Beim Erhitzen von 1-Benzolazo-naphthylamin-(2) (Bd. XVI, S. 369) mit Alkohol und 40%iger Formaldehyd-Lösung oder besser Paraformaldehyd auf 140° (GOLDSCHMIDT, POLTZER, *B.* **24**, 1002). — Tafeln mit $^2/_3$ H_2O (aus Alkohol). Schmilzt bei 164°, wasserfrei bei 184° (G., P.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Benzol und Äther, unlöslich in Ligroin (G., P.). — $C_{17}H_{13}N_3 + HCl$. Nadeln. F: 254° (G., P.). Löslich in warmem Alkohol und sehr verd. Salzsäure. Wird durch Wasser hydrolytisch gespalten. — $2C_{17}H_{13}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe, mikroskopische Nadeln. Verkohlt bei ca. 240° (G., P.).

N(NH·C₆H₅) / N / CH

2. ***N.N'-Methenyl-naphthylendiamin-(1.8), Perimidin*** $C_{11}H_8N_2$. Zur Bezeichnung „Perimidin" und zur Bezifferung der davon abgeleiteten Namen nach nebenstehendem Schema vgl. SACHS, *A.* **365**, 66. — *B.* Aus Naphthylendiamin-(1.8) beim Kochen mit 6 Tln. Ameisensäure oder weniger gut beim Erhitzen mit Chloroform bei Gegenwart von Calciumoxyd im Rohr auf 140° (SACHS, *A.* **365**, 83). Entsteht auch aus Perimidin-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. No. 3649) bezw. aus der freien Säure beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 140—160° oder bei längerem Kochen mit verd. Salzsäure sowie beim Kochen der freien Säure mit hochsiedenden Lösungsmitteln wie Nitrobenzol (S., *A.* **365**, 100). — Grüne Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 222°; leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Wasser; leicht löslich in Säuren (S., *A.* **365**, 83). — Liefert mit Salpetersäure (D: 1,40) in Eisessig x.x-Dinitro-perimidin (gelbbraune Nadeln; verpufft beim Erhitzen; unlöslich in Aceton) und ein in Aceton lösliches rotes Nitroprodukt (S., *A.* **365**, 87). Gibt mit diazotiertem p-Nitranilin in Gegenwart von Natriumacetat in Essigsäure x-[4-Nitrobenzolazo]-perimidin (Syst. No. 3784) (S., *A.* **365**, 88). — $C_{11}H_8N_2 + HCl$. Gelblichgrüne Nadeln (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich gegen 300° (S., *A.* **365**, 84). — $2C_{11}H_8N_2 + H_2SO_4$. Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 250°. — $C_{11}H_8N_2 + H_2SO_4$. Krystalle (aus sehr verd. Schwefelsäure). Zersetzt sich langsam gegen 300°. — $C_{11}H_8N_2 + HNO_3$. Mattgrüne Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). — Chloroplatinat $2C_{11}H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbes Pulver. — Pikrat $C_{11}H_8N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Bräunlichgrüne Nadeln (aus Alkohol). F: 226°. — Formiat $C_{11}H_8N_2 + CH_2O_2$. Krystalle. F: 143° (Zers.). — Acetat $C_{11}H_8N_2 + C_2H_4O_2$. Hellgelbe Krystalle. F: 130° (Zers.). — Oxalat $C_{11}H_8N_2 + C_2H_2O_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. F: 258° (S., *A.* **365**, 108). Zersetzt sich bei 270°; sehr schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol (S., *A.* **365**, 87). — Salz des Oxalsäuremonoäthylesters $C_{11}H_8N_2 + C_4H_6O_4$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 204—205° (S., *A.* **365**, 108). Liefert bei längerem Kochen in Wasser oxalsaures Perimidin. — Malonat $C_{11}H_8N_2 + C_3H_4O_4$. Krystalle. F: 158° (Zers.). — Salz der Brenztraubensäure $C_{11}H_8N_2 + C_3H_4O_3$. F: 207°. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

2-Chlor-perimidin $C_{11}H_7N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Perimidon (Syst. No. 3570) mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 130° (SACHS, *A.* **365**, 139). — Graugrüne Blättchen (aus Aceton). F: 194°.

2. Stammkerne $C_{12}H_{10}N_2$.

1. ***3-Styryl-pyridazin*** $C_{12}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 5-stdg. Erhitzen von 3-Methyl-pyridazin (S. 92) mit Benzaldehyd auf 130—140° (POPPENBERG, *B.* **34**, 3267). — Öl. — Hydrochlorid. Nadeln. — $2C_{12}H_{10}N_2 + PtCl_4$. Krystallinisch. Schmilzt unter Zersetzung. Schwer löslich. — Pikrat $C_{12}H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. F: 199° bis 213°. Schwer löslich.

2. ***4-Styryl-pyrimidin*** $C_{12}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Methyl-pyrimidin (S. 92), Benzaldehyd und Zinkchlorid im Rohr bei 150° (GABRIEL, COLMAN, *B.* **36**, 3383). — Schuppen (aus Petroläther). F: 72° bis 74°. Kp_{764}: 325—327°. Löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor wird Benzaldehyd abgespalten. Gibt mit Brom in bromwasserstoffsaurer Lösung 4-[α.β-Dibrom-β-phenyl-äthyl]-pyrimidin (S. 203).

3. ***N.N'-Diphenylen-hydrazin, 2.2'-Hydrazo-diphenyl, 9.10-Dihydro-phenazon*** (Diphenylenhydrazon) $C_{12}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von Phenazon (S. 222) mit Zinkstaub bezw. Zinn und Salzsäure (TÄUBER, *B.* **24**, 3086, 3885). Entsteht auch aus Phenazon oder Phenazon-N-oxyd (S. 223) bei der Reduktion mit Zinkstaub in wäßrig-alkoholischer Kalilauge (DUVAL, *Bl.* [4] 7, 487). — Oxydiert sich an der Luft sofort zu Phenazon (T.). — $C_{12}H_{10}N_2 + HCl$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). Fast unlöslich in 20%iger Salzsäure (T.). Ist sehr luft- und lichtempfindlich.

4. ***Di-o-phenylen-diamin, 9.10-Dihydro-phenazin*** (Hydrazophenylen) $C_{12}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. CLAUS, *A.* **168**, 13; HINSBERG, GARFUNKEL, *A.* **292**, 259; SCHAPOSCHNIKOW, *Ж.* **37**, 567; *C.* **1905** II, 902; KEHRMANN, HAVAS, *B.* **46** [1913], 350; vgl. dagegen

Tichwinski, Wolochowitsch, Ж. 37, 8; *C.* 1905 I, 1263; Hi., *B.* 38, 2800. — *B.* Bei der Reduktion von Phenazin (S. 223) mit Schwefelwasserstoff in alkoh. Ammoniak (Claus, *A.* 168, 8; *B.* 8, 39). Neben Phenazin beim Erhitzen von o-Phenylendiamin mit Brenzcatechin im Rohr auf 200—210° (Ris, *B.* 19, 2206, 2208; Tichwinski, Wolochowitsch, Ж. 37, 8; *C.* 1905 I, 1263; Schtscherbina, Ж. 38, 613; *C.* 1906 II, 1621). — Blättchen. F: 212° (Ti., Wo.; Schtsch.). Unlöslich in Benzol und Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol (Cl., *A.* 168, 8). — Geht beim Kochen mit Alkohol oder beim Sublimieren (Cl., *A.* 168, 9; *B.* 8, 39) oder bei Einw. von ammoniakalischer Silber-Lösung (Hi., Ga.) in Phenazin über. Beim Behandeln der alkoh. Lösung mit Säuren entstehen die Salze einer Molekülverbindung von 9.10-Dihydro-phenazin mit Phenazin (Cl., *A.* 168, 11). Weitere Bildungen dieser Molekülverbindung s. bei Phenazin (S. 224). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die auf weiterem Zusatz von Schwefelsäure rot und dann nach vorsichtigem Verdünnen mit Wasser wieder grün wird (Cl., *A.* 168, 10; Ris); nach Kehrmann, Havas ist die Lösung in konz. Schwefelsäure intensiv gelb und scheidet beim Verdünnen mit Wasser wieder das farblose Dihydrophenazin ab.

9-Phenyl-9.10-dihydro-phenazin $C_{18}H_{14}N_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_5)}{NH}>C_6H_4$. *B.* Bei der Reduktion von Phenazin-chlorphenylat (S. 225) bezw. dessen Eisenchlorid-Doppelsalz mit Zinnchlorür und alkoholisch-wäßriger Salzsäure (Kehrmann, *A.* 322, 69). — Gelbliche Blättchen (aus Benzol). Schmilzt unter Kohlendioxyddruck bei 143°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser und verd. Säuren. — Geht beim Trocknen an der Luft oder in Lösung bei Abwesenheit von Säuren in Aposafranon (Syst. No. 3513) über. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünlichgelber Farbe unter Oxydation. — Pikrat. Schwarzgrüne Krystalle.

9-Acetyl-9.10-dihydro-phenazin $C_{14}H_{12}ON_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CO\cdot CH_3)}{NH}>C_6H_4$. *B.* Beim Behandeln von 9.10-Dihydro-phenazin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in der Kälte (Schtscherbina, Ж. 38, 614; *C.* 1906 II, 1621) oder rascher in der Siedehitze (Tichwinski, Wolochowitsch, Ж. 37, 9; *C.* 1905 I, 1263; Schtsch.). — Rhomboeder (aus Alkohol oder Benzol). F: 255° (T., W.; Schtsch.). Schwer löslich (T., W.). — Geht bei mehrstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid in 9.10-Diacetyl-9.10-dihydro-phenazin über (Hinsberg, *B.* 38, 2800).

9.10-Diacetyl-9.10-dihydro-phenazin $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CO\cdot CH_3)}{N(CO\cdot CH_3)}>C_6H_4$. *B.* Beim Kochen von 9.10-Dihydro-phenazin mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Zinkchlorid (Kehrmann, Havas, *B.* 46 [1913], 350; vgl. Hinsberg, Garfunkel, *A.* 292, 259; Hi., *B.* 38, 2801 Anm. 1). Bei 3-stdg. Erhitzen der Monoacetylverbindung mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (Schtscherbina, Ж. 38, 615; *C.* 1906 II, 1621; Hi., *B.* 38, 2800). — Prismen (aus Alkohol). F: 180° (Hi., Ga.; Schtsch.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser (Hi., Ga.).

Bis-[1.3-dichlor-9.10-dihydro-phenazinyl-(9)] $C_{24}H_{14}N_4Cl_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Bis-[1.3-dinitro-9.10-dihydro-phenazinyl-(9)] (S. 211) mit alkoh. Salzsäure auf 160° (Lehmann, Grandmougin, *B.* 41, 1304). — Rote, grünschillernde Nadeln (aus Xylol oder Chlorbenzol + Äther oder Alkohol). F: ca. 350°. Löslich in organischen Lösungsmitteln mit weinroter Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die nach einiger Zeit in Rot übergeht.

1.3-Dinitro-9.10-dihydro-phenazin $C_{12}H_8O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von N-Pikryl-o-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 17) mit Naphthalin auf 200—205° (Lehmann, Grandmougin, *B.* 41, 1309). — Kupferglänzende Blättchen (aus Benzoesäureäthylester). Unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Aceton, leichter in Chlorbenzol. Die Lösungen sind in der Kälte blauviolett, in der Hitze rotviolett. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

10-Methyl-1.3-dinitro-9.10-dihydro-phenazin $C_{13}H_{10}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus N-Methyl-o-phenylendiamin beim Behandeln mit Pikrylchlorid in verd. Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat und Kochen des entstandenen (nicht näher beschriebenen) N-Methyl-N'-pikryl-o-phenylendiamins mit Natriumacetat in Alkohol (Kehrmann, Messinger, *J. pr.* [2] 46, 574; *B.* 26, 2374). — Dunkelviolette, kupferglänzende Schuppen (aus Benzoesäureäthylester). F: 240° (Zers.). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol und Äther sowie in Schwefelkohlenstoff und Ligroin,

etwas leichter in Chloroform, Aceton, siedendem Benzol, Amylalkohol und Essigester, leicht löslich in heißem Benzoesäureäthylester, unlöslich in Wasser. Die Lösungen sind in der Kälte blauviolett, in der Hitze rotviolett. Unlöslich in Salzsäure, leicht löslich in kalter alkoholischer Natronlauge mit tiefblauer Farbe. — Zersetzt sich beim Kochen in Eisessig unter Rotfärbung und Entwicklung von Stickoxyd. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe; beim Verdünnen wird die Lösung braun und scheidet die Verbindung unverändert in blauen Flocken ab.

10-Äthyl-1.3-dinitro-9.10-dihydro-phenazin $C_{14}H_{12}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (KEHRMANN, MESSINGER, *B.* **26**, 2374). — Kupferglänzende Nädelchen (aus Benzoesäureäthylester). F: 246° (Zers.).

10-Phenyl-1.3-dinitro-9.10-dihydro-phenazin $C_{18}H_{12}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus N-Phenyl-N'-pikryl-o-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 18) beim Erhitzen für sich auf 120° (KEHRMANN, KRAMER, *B.* **33**, 3075) oder mit alkoh. Natronlauge auf dem Wasserbad (KE., MESSINGER, *B.* **26**, 2375). — Violette, kupferglänzende Nadeln (aus Toluol). F: 246° (Zers.) (KE., M.). Sehr schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln mit rotvioletter Farbe (KE., M.).

9-[2.4-Dinitro-anilino]-1.3-dinitro-9.10-dihydro-phenazin $C_{18}H_{11}O_8N_7$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4.6.2'.4'-Pentanitro-azobenzol (Bd. XVI, S. 60) und Anilin bei 100—115° (LEEMANN, GRANDMOUGIN, *B.* **41**, 1308). — Blaue, kupferglänzende Schuppen (aus Benzol + Alkohol). Fast unlöslich in Alkohol und Äther, löslich in Benzol, Aceton, Chlorbenzol und Äthylenbromid. Die Lösungen sind in der Kälte blauviolett, in der Hitze rotviolett. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

Bis-[1.3-dinitro-9.10-dihydro-phenazinyl-(9)] $C_{24}H_{14}O_8N_8$, s. nebenstehende Formel. Das Mol.-Gew. wurde ebullioskopisch in Äthylenbromid bestimmt. — *B.* Neben anderen Verbindungen beim Kochen von 2.4.6.2'.4'.6'-Hexanitro-azobenzol (Bd. XVI, S. 60) mit Anilin in Toluol (LEEMANN, GRANDMOUGIN, *B.* **41**, 1302). Beim Erhitzen von 2.4.6.2'.4'.6'-Hexanitro-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 494) mit Anilin auf 140—150° (L., G.). — Blauviolette Blättchen (aus Äthylenbromid, Chlorbenzol oder Xylol). F: ca. 280°, zersetzt sich bei 291°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Aceton, leichter in siedendem Xylol, Chlorbenzol, Tetrachloräthan und Äthylenbromid mit blauer Farbe. — Zersetzt sich beim Kochen mit Alkalien. Beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure auf 160° entsteht Bis-[1.3-dichlor-9.10-dihydro-phenazinyl-(9)]. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe, die nach einiger Zeit in Olivgrün übergeht.

5. ***N.N'-Äthenyl-naphthylendiamin-(2.3), 2-Methyl-[naphtho-2'.3':4.5-imidazol]***[1]) $C_{12}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von Naphthylendiamin-(2.3) mit Eisessig (FRIEDLÄNDER, ZAKRZEWSKI, *B.* **27**, 764). — Nädelchen (aus Wasser oder Alkohol). F: 168° (FRIED., Z.), 286° (FRIES, WALTER, SCHILLING, *A.* **516** [1935], 275). Ziemlich leicht löslich in Benzol, schwer in Benzin (FRIES, W., SCH.) und Wasser (FRIED., Z.; FRIES, W., SCH.); unlöslich in Natronlauge (FRIES, W., SCH.).

6. ***N.N'-Äthenyl-naphthylendiamin-(1.2), 2-Methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]***[1]) $C_{12}H_{10}N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Aus Äthyl-β-naphthyl-nitrosamin (Bd. XII, S. 1307) bezw. dem daraus primär entstehenden 1-Nitroso-2-äthylamino-naphthalin (Bd. VII, S. 717) bei längerer Einw. von alkoh. Salzsäure in der Kälte (O. FISCHER, HEPP, *B.* **20**, 1248, 2472). Bei längerem Kochen von N-Acetyl-2-nitro-naphthylamin-(1) mit Zinn und alkoh. Salzsäure (LELLMANN, REMY, *B.* **19**, 799). Aus N-Acetyl-1-nitro-naphthylamin-(2) bei der Reduktion mit Zinnchlorür und starker Salzsäure (JACOBSON, *B.* **14**, 1794; LIEBERMANN, JA., *A.* **211**, 67) oder mit Zinn oder Eisen und Salzsäure (MELDOLA, EYRE, LANE, *Soc.* **83**, 1196). Bei längerem Erhitzen von Naphthylendiamin-(1.2) mit geschmolzenem Natriumacetat und Eisessig auf 130—140° (FI.,

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

REINDL, FEZER, *B.* **34**, 934). Bei der Destillation von 1-Oxy-2-methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] (S. 213) mit Eisenpulver (FI., *J. pr.* [2] **75**, 91). Bei längerem Erwärmen von 4'-Brom-2-methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] (S. 214) mit Natriumamalgam in Alkohol auf dem Wasserbad (PRAGER, *B.* **18**, 2161; FI., *J. pr.* [2] **75**, 90). Aus 4'-Amino-2-methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] (Syst. No. 3718) beim Diazotieren und Kochen des Diazoniumsalzes mit Alkohol (ME., EYNON, *Soc.* **77**, 1170; ME., EYRE, LA.). — Krystalle (aus Äther); F: 172—173° (korr.) (FI., RÖMER, *J. pr.* [2] **73**, 434; FI., *J. pr.* [2] **75**, 90). Prismen mit $1CH_4O$ (aus Methanol); F: 75° (FI., HE., *B.* **20**, 1248). Ist unzersetzt destillierbar (FI., HE.). Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Methanol, schwer in Wasser, ziemlich schwer in Äther (LIE., JA.; FI., REI., FE.). — Silbersalz. Gelatinöser Niederschlag (ME., EYRE, LA.). — $C_{12}H_{10}N_2 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol); Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser) (FI., HE., *B.* **20**, 2472; vgl. ME., EYN.). F: oberhalb 300° (FI., REI., FE.). Schwer löslich in kaltem Wasser (FI., HE.). — Nitrat. Nadeln (P.). — $C_{12}H_{10}N_2 + H_2SO_4$. Nadeln. F: 269° (LELL., REMY). Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol (FI., HE., *B.* **20**, 1250). — $C_{12}H_{10}N_2 + H_2CrO_4$ (bei 100°). Ockerfarbene Nadeln (ME., EYRE, LA.). — $C_{12}H_{10}N_2 + HCl + AuCl_3$. Orangefarbene Nadeln (aus verd. Alkohol) (FI., REI., FE.). — $2C_{12}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag (LELL., REMY). — $2C_{12}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (FI., HE., *B.* **20**, 1249; FI., REI., FE.). — Pikrat $C_{12}H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol) (ME., EYN.). Schmilzt nach vorherigem Erweichen bei 253—254° (korr.) (ME., EYRE, LA.; vgl. LELL., REMY).

2-Methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]-1-oxyd $C_{12}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel. Vgl. 1-Oxy-2-methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol], S. 213.

1.2-Dimethyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] $C_{13}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von N-Methyl-N-acetyl-1-nitro-naphthylamin-(2) mit Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure, mit Eisen und Salzsäure oder mit Zink und Eisessig (MELDOLA, LANE, *Soc.* **85**, 1602). Aus 2-Methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] und Methyljodid in Methanol bei 100° (O. FISCHER, REINDL, FEZER, *B.* **34**, 935; M., EYRE, L., *Soc.* **83**, 1197). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 143—144°; schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Benzol (FI., R., FE.). — $C_{13}H_{12}N_2 + HCl$. Nadeln. F: 272—273° (M., L.). — Hydrojodid. Nadeln (aus Wasser) (FI., R., FE.). — Chromat. Ockerfarbene Nadeln. Zersetzt sich bei 188—194° (M., L.). — $2C_{13}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Nadeln. F: ca. 280° (Zers.) (M., L.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 228—229° (M., EY., L.; M., L.).

2.3-Dimethyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]-1(bezw. 1.2)-oxyd $C_{13}H_{12}ON_2$, Formel I bezw. II. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] **75**, 90. — *B.* Aus dem Silbersalz des 1-Oxy-2-methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazols] (S. 213) und Methyljodid in Methanol (MELDOLA, EYRE, LANE, *Soc.* **83**, 1193). — Öl. Leicht löslich in Säuren. — Pikrat. Ockerfarbene Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 228°; sublimiert teilweise gegen 200° (M., EY., L.).

1.2.3-Trimethyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazoliumhydroxyd] bezw. 2-Oxy-1.2.3-trimethyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazolin] $C_{14}H_{16}ON_2$, Formel III bezw. IV. Die

III. $C_{10}H_6<{N(CH_3)(OH)\atop N(CH_3)}\geqq C\cdot CH_3$ IV. $C_{10}H_6<{N(CH_3)\atop N(CH_3)}>C(CH_3)\cdot OH$

Konstitution der Base entspricht der Formel IV, die der Salze der Formel III. — *B.* Das Jodid entsteht aus 2-Methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] (S. 211) und Methyljodid in Methanol bei 140—145°; die freie Base erhält man beim Behandeln des Jodids mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (O. FISCHER, RÖMER, *J. pr.* [2] **73**, 434). — Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 218°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, sehr schwer in Wasser. Die Lösungen zeigen schwache violette Fluorescenz. — Das Carbinol wird aus salzsaurer Lösung bei sofortigem Zusatz von Ammoniak unverändert wieder abgeschieden. Gibt in eiskalter verd. Schwefelsäure mit Natriumnitrit in sehr geringer Menge gelbliche Tafeln vom Schmelzpunkt 134° bis 135°, die die LIEBERMANNsche Nitroso-Reaktion zeigen. — Jodid $C_{14}H_{15}N_2 \cdot I$. Farblose Nadeln. F: 294°. Rötet sich beim Trocknen. — Ferrichlorid-Doppelsalz. Gelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in konz. Salzsäure.

1-Äthyl-2-methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] $C_{14}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus N-Äthyl-N-acetyl-1-nitro-naphthylamin-(2) bei der Reduktion mit Zinn und alkoh. Salzsäure (MELDOLA, LANE, *Soc.* **85**, 1603). Beim Kochen von N^2-Äthyl-naphthylendiamin-(1.2) mit Eisessig und Essigsäureanhydrid (M., L., *Soc.* **85**, 1601, 1604). Beim Erhitzen von 2-Methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] (S. 211) mit Äthyljodid in Alkohol im Rohr auf dem Wasserbad (M., EYRE, L., *Soc.* **83**, 1197). — Harz. — $C_{14}H_{14}N_2+HCl$. Nadeln (M., EY., L.). — $C_{14}H_{14}N_2+H_2CrO_4$. Ockerfarbene Nadeln. Zersetzt sich bei 199° bis 203° (M., EY., L.). — $C_{14}H_{14}N_2+HCl+AuCl_3$. Ockerfarbene Nadeln (aus verd. Alkohol). Färbt sich bei 145—152° rot und zersetzt sich unter Gasentwicklung bei 230°. Löslich in Alkohol (M., EY., L.). — $2C_{14}H_{14}N_2+2HCl+PtCl_4$. Ockerfarbenes, mikrokrystallinisches Pulver (M., EY., L.). — Pikrat $C_{14}H_{14}N_2+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 248° (M., EY., L.).

3-Äthyl-1-phenyl-2-methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazoliumhydroxyd] $C_{20}H_{20}ON_2$, Formel I bezw. II. Vgl. 3-Äthyl-1-phenyl-2-oxy-2-methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazolin] (Syst. No. 3511).

I. $C_{10}H_6<\frac{N(C_2H_5)(OH)}{N(C_6H_5)}>C\cdot CH_3$ II. $C_{10}H_6<\frac{N(C_2H_5)}{N(C_6H_5)(OH)}>C\cdot CH_3$

3-Äthyl-2-methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]-1 (bezw. 1.2)-oxyd $C_{14}H_{14}ON_2$, Formel III bezw. IV. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] **75**, 90. — *B.* Aus 1-Oxy-2-methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] (s. u.) beim Kochen des Silbersalzes mit Äthyljodid in Alkohol (MELDOLA, EYRE, LANE, *Soc.* **83**, 1193) oder beim Erhitzen mit Äthyljodid und Alkohol im Rohr auf 100° (M., L., *Soc.* **85**, 1599). — Ockerfarbene Blättchen (aus Benzol). F: 85° (M., L.). — $C_{14}H_{14}ON_2+HNO_3$. Strohgelbe Nadeln (aus Wasser) (M., L.). — $C_{14}H_{14}ON_2+H_2CrO_4$. Ockerfarbene Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 175° (M., EY., L.). — $C_{14}H_{14}ON_2+HCl+AuCl_3+H_2O$. Ockerfarbene Nadeln. F: 113°. Löslich in Alkohol (M., EY., L.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln (M., EY., L.). — $2C_{14}H_{14}ON_2+2HCl+PtCl_4+3(?)H_2O$. Ockerfarbene Schuppen. Das bei 100° getrocknete Salz zersetzt sich bei 232° bis 236° (M., EY., L.). — Pikrat $C_{14}H_{14}ON_2+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 234—235° (Zers.) (M., EY., L.). Außerordentlich beständig (M., L.).

1-Oxy-2-methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] bezw. 2-Methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]-1-oxyd bezw. 2-Methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]-1.2-oxyd $C_{12}H_{10}ON_2$, Formel V bezw. VI bezw. VII. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] **75**, 90.

V. VI. VII.

— *B.* Beim Diazotieren von 1-Oxy-4'-amino-2-methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] (Syst. No. 3718) und Kochen des Diazoniumsalzes mit Alkohol (MELDOLA, EYRE, LANE, *Soc.* **83**, 1190). — Schuppen (aus Alkohol oder Anilin). F: 264° (Zers.) (M., EY., L.; F.). Sehr schwer löslich in Benzol und Toluol, schwer in siedendem Alkohol und siedendem Amylalkohol, löslich in heißem Anilin (M., EY., L.). — Gibt bei der Destillation mit Eisenpulver 2-Methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] (S. 211) (F.). Das Silbersalz liefert beim Kochen mit Methyljodid in Methanol bezw. mit Äthyljodid in Alkohol 2.3-Dimethyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]-1(bezw. 1.2)-oxyd (S. 212) bezw. 3-Äthyl-2-methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]-1(bezw. 1.2)-oxyd (s. o.) (M., EY., L.; vgl. a. M., L., *Soc.* **85**, 1599). — $C_{12}H_{10}ON_2+HCl$. Nadeln (M., EY., L.). — $C_{12}H_{10}ON_2+HNO_3$. Gelbes Pulver (M., L., *Soc.* **85**, 1599 Anm.). — $2C_{12}H_{10}ON_2+H_2CrO_4$. Ockergelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 138—146° (M., EY., L.). — Pikrat $C_{12}H_{10}ON_2+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 220°; sublimiert teilweise bei 200° (M., EY., L.).

3-Anilino-2-methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] $C_{18}H_{15}N_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] **104** [1922], 102; **107** [1924], 17. — *B.* Aus 1-Benzolazo-naphthylamin-(2) und überschüssigem Acetaldehyd in Alkohol (GOLDSCHMIDT, POLTZER, *B.* **24**, 1004). — Tafeln (aus Benzol + Ligroin). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwerer in heißem Benzol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin (G., P.). — $C_{18}H_{15}N_3+HCl$. Tafeln. F: 252° (G., P.). — $2C_{18}H_{15}N_3+2HCl+PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Verkohlt gegen 260° (G., P.).

3-[4-Nitro-anilino]-2-methyl-[naphtho-1'.2';4.5-imidazol] $C_{18}H_{14}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] 104 [1922], 102; 107 [1924], 17. — *B.* Aus [4-Nitro-benzol]-⟨1azo1⟩-naphthylamin-(2) und Acetaldehyd in Eisessig (MELDOLA, FORSTER, *Soc.* 59, 697). — Ockerfarbene Prismen mit $1C_2H_6O$ (aus Alkohol). F: ca. 107° (M., F.). Fast unlöslich in Toluol (M., F.).

3-[4-Amino-anilino]-2-methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] $C_{18}H_{16}N_4$, Formel I. *B.* Beim Behandeln der vorhergehenden Verbindung mit Zinkstaub und alkoh. Salzsäure (MELDOLA, FORSTER, *Soc.* 59, 712). — Nadeln mit $^1/_2CH_4O$ (aus Methanol). F: 173—174°. Schwer löslich in Benzolkohlenwasserstoffen. Färbt sich an warmer Luft rötlich.

I. [Formel: N(NH·C₆H₄·NH₂), C·CH₃]   II. [Formel: N(NH·C₆H₄·NH·CO·CH₃), C·CH₃]

3-[4-Acetamino-anilino]-2-methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] $C_{20}H_{18}ON_4$, Formel II. *B.* Beim Erhitzen von 3-[4-Amino-anilino]-2-methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (MELDOLA, FORSTER, *Soc.* 59, 713). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 161—162°.

3-Anilino-1.2-dimethyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazoliumhydroxyd] (?) $C_{19}H_{19}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 3-Anilino-2-methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] (S. 213) mit überschüssigem Methyljodid in Methanol auf 100° (GOLDSCHMIDT, POLTZER, *B.* 24, 1006). — Jodid $C_{19}H_{18}N_3\cdot I$. Tafeln (aus Alkohol). F: 244°. — Chloroplatinat $2C_{19}H_{18}N_3\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Nädelchen. F: 260°.

4'-Brom-2-methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] $C_{12}H_9N_2Br$, Formel III bzw. IV. *B.* Bei der Reduktion von N-Acetyl-4-brom-2-nitro-naphthylamin-(1) (Bd. XII, S. 1261) mit Zinnchlorür und Salzsäure (PRAGER, *B.* 18, 2160) oder mit Zinkstaub in alkoh. Lösung (MELDOLA, *Soc.* 47, 505). Aus 1-Oxy-4'-amino-2-methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] (Syst. No. 3718) durch Diazotieren und Erhitzen des Diazoniumsalzes mit Kupferbromür (M., LANE, *Soc.* 85, 1597). — Nadeln. F: 229° (P.), 230° (M., L.). Leicht löslich in Äther, Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol, Toluol und Wasser (P.; M.); löslich in Natronlauge und wäßr. Ammoniak (M., L.). — Liefert beim Erwärmen mit Natriumamalgam in Alkohol 2-Methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] (P.). — Die Salze fallen leicht gelatinös aus (P.; M.; M., LA.). — $C_{12}H_9N_2Br + HCl$. Nadeln (aus Alkohol oder verd. Salzsäure) (P.). — $C_{12}H_9N_2Br + HNO_3$. Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich (P.; M.).

III. [Formel: Br·, N, NH, C·CH₃]   IV. [Formel: Br·, NH, N, C·CH₃]

3-Äthyl-4'-brom-2-methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]-1 (bezw. 1.2)-oxyd $C_{14}H_{13}ON_2Br$, Formel V bezw. VI[1]. *B.* Man erhitzt N-Äthyl-4-brom-2-nitro-naphthylamin-(1) mit Acetanhydrid 3—4 Stdn. im Rohr auf 160—170° und reduziert die erhaltene harzige Acetylverbindung in alkoh. Lösung mit Zinn und Salzsäure (MELDOLA, LANE, *Soc.* 85, 1606). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: ca. 110°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in siedendem Wasser. — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub und alkoh. Ammoniak in Gegenwart von Natronlauge 3-Äthyl-2-methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]-1(bezw. 1.2)-oxyd (S. 213). — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 265—266°.

V. [Formel: Br·, N(C₂H₅), N(:O), C·CH₃]   VI. [Formel: Br·, N(C₂H₅), N, O, C·CH₃]

4'-Jod-2-methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] $C_{12}H_9N_2I$, Formel VII bezw. VIII. *B.* Beim Diazotieren von 1-Oxy-4'-amino-2-methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] (Syst. No. 3718) und Ersetzen der Diazogruppe durch Jod (MELDOLA, PHILLIPS, *Soc.* 75, 1016). — Krystalle (aus Essigester). F: 248° (Zers.). Leicht löslich in verd. Alkohol; löslich in verd. Alkali.

VII. [Formel: I·, N, NH, C·CH₃]   VIII. [Formel: I·, NH, N, C·CH₃]

[1]) Die Konstitution dieser Verbindung ergibt sich aus ihrem Verhalten bei der Reduktion.

4'-Brom-x-nitro-2-methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] $C_{12}H_8O_2N_3Br$ = $O_2N\cdot C_{10}H_4Br<^{N}_{NH}>C\cdot CH_3$. *B.* Das Nitrat entsteht bei Einw. von rauchender Salpetersäure auf 4'-Brom-2-methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] (S. 214) in Eisessig (PRAGER, *B.* 18, 2162). — Dunkelgelbe Nadeln. F: 242°. — $C_{12}H_8O_2N_3Br + HNO_3$. Hellgelbe Nadeln (aus verd. Salpetersäure). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Salpetersäure, löslich in siedendem Wasser unter geringer Verharzung.

7. ***N.N'-Äthenyl-naphthylendiamin-(1.8), 2-Methyl-perimidin*** $C_{12}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von N-Acetyl-8-nitronaphthylamin-(1) mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (NOELTING, *Ch. Z.* 26, 5). Bei gelindem Erwärmen von Naphthylendiamin-(1.8) mit Acetanhydrid (SACHS, *B.* 39, 3027). Aus Naphthylendiamin-(1.8) bei Einw. von Acetylaceton (S., *A.* 365, 162) oder beim Kochen mit Acetessigester in verd. Salzsäure (S., *A.* 365, 159). Das Malonat entsteht bei allmählichem Erhitzen von Naphthylendiamin-(1.8) mit Malonsäure auf 150° (S., *A.* 365, 112). Methylperimidin entsteht ferner aus Perimidyl-(2)-essigsäure-methylester oder -äthylester (Syst. No. 3649) beim Verseifen mit Salzsäure (S., *A.* 365, 117) sowie aus [2-Methyl-2.3-dihydro-perimidyl-(2)]-essigsäureäthylester (Syst. No. 3648) beim Erhitzen auf 150—160° (S., *A.* 365, 159). — Grünliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 210° (Zers.) (S., *B.* 39, 3027), 216° (S., *A.* 365, 159, 162). Löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Wasser (S., *B.* 39, 3027). — Liefert mit diazotiertem p- bezw. m-Nitranilin und Natriumacetat in Essigsäure [4(bezw. 3)-Nitro-benzol]-⟨1 azo x⟩-[2-methyl-perimidin] (Syst. No. 3784) (S., *A.* 365, 91). — $C_{12}H_{10}N_2 + HCl$. Gelbe Nadeln (aus sehr verd. Salzsäure) (N.). Färbt sich gegen 300° dunkel, ohne zu schmelzen (S., *A.* 365, 89). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, unlöslich in Äther und Benzol (N.), fast unlöslich in kaltem Wasser (S., *A.* 365, 89). — $C_{12}H_{10}N_2 + HNO_3$. Zersetzt sich gegen 300°, ohne zu schmelzen; schwer löslich in Wasser (S., *A.* 365, 89). — Pikrat $C_{12}H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Dunkelgelbe Nadeln. F: 258° (S., *A.* 365, 91). — Acetat $C_{12}H_{10}N_2 + C_2H_4O_2$. F: 130—140° (S., *A.* 365, 90). — Saures Oxalat $C_{12}H_{10}N_2 + C_2H_2O_4 + H_2O$. F: 232°. Schwer löslich in Wasser (S., *A.* 365, 90). — Saures Malonat $C_{12}H_{10}N_2 + C_3H_4O_4$. F: 189° (S., *A.* 365, 114).

8. ***2'-Methyl-[pyridino-3'.4':2.3-indol]***[1]***, 2-Methyl-[indolo-2'.3':3.4-pyridin]***[1]***, Harman, Aribin, Loturin*** $C_{12}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 115 [1919], 945, 968; KERMACK, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 119 [1921], 1603, 1612; SPÄTH, *M.* 40 [1919], 351; 41 [1920], 401; SP., LEDERER, *B.* 63 [1930], 121. — *V.* In der Rinde der brasilianischen Rubiacee Arariba rubra Mart. (Sickingia rubra Schumann) (RIETH, *A.* 120, 247). In der aus der ostindischen Symplocacee Symplocos racemosa stammenden Lotur-Rinde (HESSE, *B.* 11, 1542). — *B.* Bei der Oxydation von Tryptophan (Bd. XXII, S. 547) mit Eisenchlorid in Gegenwart von Alkohol oder Äther (HOPKINS, COLE, *C.* 1903 II, 1012; P., Ro., *Soc.* 115, 967, 972; K., P., Ro., *Soc.* 119, 1616). Beim Verkochen von diazotiertem Aminoharman (Syst. No. 3718) (O. FISCHER, *C.* 1901 I, 958). — Krystalle (aus Benzol, Alkohol oder Äther). Schmeckt bitter (RIETH). F: 229° (RIETH), 230° (F.), 234° (HE.), 238° (Ho., Co.). Ist sublimierbar (HE.; F.). Leicht löslich in Alkohol, Methanol, Äther, Aceton und Chloroform, schwer in Ligroin und heißem Wasser (HE.; F.). Löst sich in Mineralsäuren mit blauvioletter Fluorescenz (HE.). — Hydrochlorid. Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (RIETH; HE.); unlöslich in Salzsäure (R.). — Sulfat. Leicht löslich in Alkohol (F.). — $C_{12}H_{10}N_2 + HCl + AuCl_3$. Orangefarbene Nadeln. Leicht löslich in Alkohol (F.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln (aus Wasser) (F.). — $2C_{12}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Hellgelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser (HE.; F.).

3. Stammkerne $C_{13}H_{12}N_2$.

1. ***2-Methyl-5-styryl-pyrazin*** $C_{13}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2.5-Distyryl-pyrazin (S. 300) beim Erhitzen von 2.5-Dimethyl-pyrazin (S. 96) mit Benzaldehyd und wenig Zinkchlorid im Rohr auf 200° (FRANKE, *B.* 38, 3724). — Nadeln (aus Wasser), Schuppen (aus Alkohol). F: 90°. Ist mit Wasserdampf ziemlich schwer flüchtig. — Pikrat $C_{13}H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3 + 4H_2O$. Krystalle (aus Alkohol). F: 132° (unscharf). Zersetzt sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt.

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

2-Methyl-5-[4-nitro-styryl]-pyrazin $C_{13}H_{11}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen von 2.5-Dimethyl-pyrazin mit 2 Mol p-Nitro-benzaldehyd und etwas Zinkchlorid im Rohr (FRANKE, *B.* **38**, 3728). — Gelbes Krystallpulver (aus Essigsäure). F: 174° (unscharf). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther, Chloroform und Wasser. — $2C_{13}H_{11}O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Elfenbeinartiges, amorphes Pulver. Verkohlt bei ca. 200°.

$O_2N\cdot C_6H_4\cdot CH{:}CH\cdot$[Pyrazinring]$\cdot CH_3$

2. *2-α-Naphthyl-Δ²-imidazolin* $C_{13}H_{12}N_2 = \begin{matrix} H_2C\text{—}N \\ H_2C\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!C\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von Thio-α-naphthamid (Bd. IX, S. 655) mit Äthylendiamin (FORSSELL, *B.* **25**, 2139). — Gelbliche Nadeln oder Prismen. F: 131°. — Gibt in Eisessig mit Kaliumnitrit-Lösung das N-Nitrosoderivat (s. u.). Beim Schütteln mit überschüssigem Benzoylchlorid und verd. Natronlauge entsteht N.N'-Dibenzoyl-N-α-naphthoyl-äthylendiamin (Bd. IX, S. 649). — $C_{13}H_{12}N_2 + HCl$. Krystalle. — $C_{13}H_{12}N_2 + H_2SO_4$. — $C_{13}H_{12}N_2 + HNO_3$. Nadeln. — $C_{13}H_{12}N_2 + 2HgCl_2$. F: 250—260° (Zers.). — $C_{13}H_{12}N_2 + HCl + HgCl_2$. Nadeln. F: 185° bis 190°. Schwer löslich. — $2C_{13}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. F: 214°. — Pikrat $C_{13}H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 237°.

N-Nitrosoderivat $C_{13}H_{11}ON_3 = \begin{matrix} H_2C\text{——}N \\ H_2C\cdot N(NO) \end{matrix}\!\!>\!C\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Behandeln der vorhergehenden Verbindung mit Kaliumnitrit in Eisessig (FORSSELL, *B.* **25**, 2140). — Prismen (aus Alkohol). F: 155—156°.

3. *2-β-Naphthyl-Δ²-imidazolin* $C_{13}H_{12}N_2 = \begin{matrix} H_2C\text{—}N \\ H_2C\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!C\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von Thio-β-naphthamid (Bd. IX, S. 666) mit Äthylendiaminhydrat auf dem Wasserbad (FORSSELL, *B.* **25**, 2137). — Nadeln. F: 116°. Schwer löslich in Äther, Ligroin und Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig und Benzol. — Gibt beim Behandeln mit kaltem Acetylchlorid oder kaltem Essigsäureanhydrid das entsprechende N-Acetylderivat (s. u.). Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad erhält man N.N'-Diacetyl-N-β-naphthoyl-äthylendiamin (Bd. IX, S. 658). — $C_{13}H_{12}N_2 + HCl$. Nadeln. Unlöslich in Äther. — $C_{13}H_{12}N_2 + H_2SO_4$. Nadeln. — $C_{13}H_{12}N_2 + HNO_3$. Niederschlag. F: 166—167°. Leicht löslich in Alkohol. Wird durch Säuren zersetzt. — $C_{13}H_{12}N_2 + HNO_3$. — $C_{13}H_{12}N_2 + 2HgCl_2$. Niederschlag. F: 230—250° (Zers.). — $C_{13}H_{12}N_2 + HCl + HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag. F: 180—186°. — $2C_{13}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelber Niederschlag. F: 219—221°. — Pikrat $C_{13}H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. F: 196°.

N-Acetylderivat $C_{15}H_{14}ON_2 = \begin{matrix} H_2C\text{————}N \\ H_2C\cdot N(CO\cdot CH_3) \end{matrix}\!\!>\!C\cdot C_{10}H_7$. *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung beim Behandeln mit kaltem Acetylchlorid oder kaltem Essigsäureanhydrid (FORSSELL, *B.* **25**, 2139). — Flocken (aus Benzol). Schmilzt bei 160—166°.

N-Nitrosoderivat $C_{13}H_{11}ON_3 = \begin{matrix} H_2C\text{——}N \\ H_2C\cdot N(NO) \end{matrix}\!\!>\!C\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Behandeln der Base in Essigsäure mit Kaliumnitrit-Lösung (FORSSELL, *B.* **25**, 2138). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 101°.

4. *N.N'-Benzal-o-phenylendiamin, 2-Phenyl-benzimidazolin* $C_{13}H_{12}N_2 = C_6H_4\!<\!\begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix}\!>\!CH\cdot C_6H_5$.

1.3-Dimethyl-2-phenyl-benzimidazolin $C_{15}H_{16}N_2 = C_6H_4\!<\!\begin{matrix} N(CH_3) \\ N(CH_3) \end{matrix}\!>\!CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Dimethyl-o-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 15) und Benzaldehyd (O. FISCHER, RIGAUD, *B.* **34**, 4203). — Prismen (aus Methanol). F: 102—103°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Methanol. — Wird von Alkalien, Säuren oder siedendem Wasser in die Komponenten gespalten.

1-Methyl-2-[2-nitro-phenyl]-benzimidazolin $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_4\!<\!\begin{matrix} NH \\ N(CH_3) \end{matrix}\!>\!CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Vgl. hierzu N-Methyl-N'-[2-nitro-benzal]-o-phenylendiamin, Bd. XIII, S. 19.

5. ***1-Methyl-9.10-dihydro-phenazin*** $C_{13}H_{12}N_2$, Formel I (vgl. a. No. 7).

Bis-[6.8-dinitro-4-methyl-9.10-dihydro-phenazinyl-(9)] $C_{26}H_{18}O_8N_8$, Formel II. *B.* Aus 2.4.6.2′.4′.6′-Hexanitro-azobenzol (Bd. XVI, S. 60) und o-Toluidin in Toluol bei 110° (Leemann, Grandmougin, *B.* 41, 1304). — Kupferglänzende Blättchen (aus Xylol). Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Aceton mit blauer Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die beim Aufbewahren in Braun übergeht.

6. ***2-Methyl-9.10-dihydro-phenazin*** $C_{13}H_{12}N_2$, Formel III (vgl. a. No. 7).

Bis-[6.8-dinitro-2-methyl-9.10-dihydro-phenazinyl-(9)] $C_{26}H_{18}O_8N_8$, Formel IV. *B.* Aus 2.4.6.2′.4′.6′-Hexanitro-azobenzol (Bd. XVI, S. 60) und p-Toluidin in heißem Toluol (Leemann, Grandmougin, *B.* 41, 1305). — Blauviolette Schuppen (aus Xylol). Löslich in Xylol mit blauer Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die auf Zusatz von Zinnchlorür in Rot übergeht.

7. ***Derivat, das entweder zum 1-Methyl-9.10-dihydro-phenazin*** $C_{13}H_{12}N_2$ (No. 5) ***oder zum 2-Methyl-9.10-dihydro-phenazin*** $C_{13}H_{12}N_2$ (No. 6) ***gehört.***

Bis-[6.8-dinitro-1 (oder 3)-methyl-9.10-dihydro-phenazinyl-(9)] $C_{26}H_{18}O_8N_8$, Formel V oder VI. *B.* Aus 2.4.6.2′.4′.6′-Hexanitro-azobenzol (Bd. XVI, S. 60) und m-Toluidin, neben anderen Verbindungen (Leemann, Grandmougin, *B.* 41, 1305). — Dunkelblaue Nadeln (aus Xylol). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe, die auf Zusatz von Zinnchlorür zunächst rot und dann grün wird.

8. ***2-Äthyl-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol]***[1]) $C_{13}H_{12}N_2$, Formel VII bezw. VIII.

3-Anilino-2-äthyl-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] $C_{19}H_{17}N_3$, Formel IX. Zur Konstitution vgl. O. Fischer, *J. pr.* [2] 104 [1922], 102; 107 [1924], 16. — *B.* Aus 1-Benzolazo-naphthylamin-(2) (Bd. XVI, S. 369) und Propionaldehyd in Alkohol (Goldschmidt, Poltzer, *B.* 24, 1006). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 219°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin. — $C_{19}H_{17}N_3 + HCl$. Nadeln. F: 258°. — $2C_{19}H_{17}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Verkohlt gegen 265°.

9. ***2-Äthyl-perimidin*** $C_{13}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Naphthylendiamin-(1.8) (Bd. XIII, S. 205) und Propionsäureanhydrid (Sachs, *A.* 365, 92). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 161°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Wasser; leicht löslich in Säuren. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich gegen 220°. — Sulfat. Gelbe Nadeln. F: 199°. — Nitrat. Sehr schwer löslich. — Acetat. Zersetzt sich oberhalb 260°. Leicht löslich in Wasser. — Oxalat. Gelber, krystalliner Niederschlag. F: 207°. — Pikrat $C_{13}H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Orangeroter Niederschlag. F: ca. 230° (Zers.).

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

4. Stammkerne $C_{14}H_{14}N_2$.

1. ***1-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-phthalazin*** $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2 \text{———} NH \\ CH(C_6H_5)\cdot NH\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-phthalazin-hydrojodid (S. 251) durch Behandeln mit $2^1/_2{}^0/_0$igem Natriumamalgam in Wasser (LIECK, *B.* 38, 3924). — Sirup. Ist mit Wasserdampf schwer flüchtig. — Das Hydrochlorid reduziert FEHLINGsche Lösung und Quecksilberoxyd. — $C_{14}H_{14}N_2$ + HCl. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 220°. — $2C_{14}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Blättchen. Zersetzt sich bei 140°. — Pikrat. Gelbe Krystalle.

2.3-Dibenzoyl-1-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-phthalazin $C_{28}H_{22}O_2N_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2 \text{———} N\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ CH(C_6H_5)\cdot N\cdot CO\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-phthalazin, Benzoylchlorid und Kalilauge (LIECK, *B.* 38, 3924). — Gelbliche Stäbchen (aus Alkohol). F: 158° bis 159°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Toluol, Eisessig und Chloroform, schwer in Äther, Ligroin, Wasser und Alkalilaugen.

2. ***2-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin*** $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot NH \\ NH\cdot CH\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Amino-benzylamin (Bd. XIII, S. 165) mit Benzaldehyd in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad (BUSCH, *J. pr.* [2] 51, 126). Beim Behandeln von 2-Phenyl-3.4-dihydro-chinazolin (S. 239) mit Natrium in absol. Alkohol (WOLFF, *B.* 25, 3033). — Nadeln oder Blättchen (aus Ligroin). F: 101—102° (B.), 99—101° (W.). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, schwer in Ligroin (B.). — Zerfällt bei Einw. von Mineralsäuren in 2-Amino-benzylamin und Benzaldehyd (W.; B.).

1-Benzyl-2.3-diphenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin $C_{27}H_{24}N_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2 \text{————} N\cdot C_6H_5 \\ N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Aus [2-Benzylamino-benzyl]-anilin (Bd. XIII, S. 167) und Benzaldehyd auf dem Wasserbad (BUSCH, ROEGGLEN, *B.* 27, 3244). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Äther und Ligroin. — Wird beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure in die Komponenten zerlegt.

3-[2-Amino-benzyl]-2-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin $C_{21}H_{21}N_3 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2 \\ NH\cdot CH\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 2.2'-Diamino-dibenzylamin (Bd. XIII, S. 172) und Benzaldehyd in Alkohol (BUSCH, BIRK, LEHRMANN, *J. pr.* [2] 55, 369). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 140°.

2-[3-Nitro-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot NH \\ NH\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 2-Amino-benzylamin (Bd. XIII, S. 165) und 3-Nitrobenzaldehyd in Alkohol auf dem Wasserbad (BUSCH, DIETZ, *J. pr.* [2] 53, 424). — Gelbliche Prismen (aus verd. Alkohol). F: 84—85°. Sehr leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer in Ligroin. — Zerfällt beim Behandeln mit verd. Säuren in die Komponenten.

3. ***4-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin*** $C_{14}H_{14}N_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH(C_6H_5)\cdot NH \\ NH \text{———} CH_2\end{smallmatrix}$. *B.* Beim Behandeln von 2-Thion-4-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin (Syst. No. 3571) mit Natrium und Alkohol auf dem Wasserbad (GABRIEL, STELZNER, *B.* 29, 1308). — Amorph. — $C_{14}H_{14}N_2$ + HCl. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich gegen 200°.

4. ***N.N'-Benzal-asymm.-o-toluylendiamin, 5-Methyl-2-phenyl-benzimidazolin*** $C_{14}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. [Formel: $CH_3\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}NH \\ NH\end{smallmatrix}>CH\cdot C_6H_5$]

1.3.5-Trimethyl-2-phenyl-benzimidazolin $C_{16}H_{18}N_2 = CH_3\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}N(CH_3) \\ N(CH_3)\end{smallmatrix}>CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N.N'-Dimethyl-asymm.-o-toluylendiamin (Bd. XIII, S. 153) und Benzaldehyd (O. FISCHER, RIGAUD, *B.* 35, 1264). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 88°. — Wird durch verd. Mineralsäure in die Komponenten zerlegt.

1-p-Tolyl-5-methyl-2-phenyl-benzimidazolin $C_{21}H_{20}N_2 = CH_3\cdot C_6H_3<\begin{smallmatrix}NH \\ N(C_6H_4\cdot CH_3)\end{smallmatrix}>CH\cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu 4-p-Toluidino-3-benzalamino-toluol, Bd. XIII, S. 156.

1.5-Dimethyl-2-[2-nitro-phenyl]-benzimidazolin $C_{15}H_{15}O_2N_3$ = $CH_3\cdot C_6H_3<^{NH}_{N(CH_3)}>CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Vgl. hierzu 4-Methylamino-3-[2-nitro-benzalamino]-toluol, Bd. XIII, S. 156.

1-p-Tolyl-5-methyl-2-[2-nitro-phenyl]-benzimidazolin $C_{21}H_{19}O_2N_3$ = $CH_3\cdot C_6H_3<^{NH}_{N(C_6H_4\cdot CH_3)}>CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Vgl. hierzu 4-p-Toluidino-3-[2-nitro-benzalamino]-toluol, Bd. XIII, S. 156.

1-Äthyl-5-methyl-2-[4-nitro-phenyl]-benzimidazolin $C_{16}H_{17}O_2N_3$ = $CH_3\cdot C_6H_3<^{NH}_{N(C_2H_5)}>CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Vgl. hierzu 4-Äthylamino-3-[4-nitro-benzalamino]-toluol, Bd. XIII, S. 156.

5. ***2.2′-Hydrazo-dibenzyl*** $C_{14}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2.2′-Azo-dibenzyl (S. 243) mit Zinkstaub in wäßrig-alkoholischer Barytlauge auf dem Wasserbad (DUVAL, *Bl.* [4] **7**, 731). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 151°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Ligroin und Essigsäure. — Gibt bei der Einw. von konz. Salzsäure in sehr geringer Menge eine (nicht näher untersuchte) stickstoffhaltige, schwach basische Verbindung [Krystalle; F: 230°].

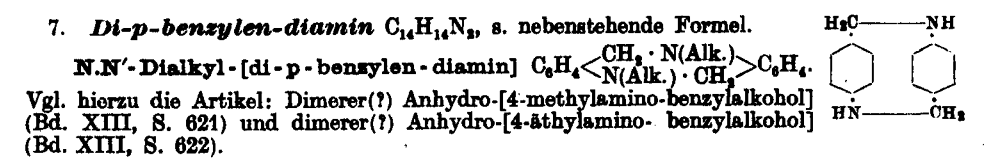
6. ***2.6-Dimethyl-9.10-dihydro-phenazin*** $C_{14}H_{14}N_2$, Formel I.

9.10-Di-p-tolyl-2.6-dimethyl-9.10-dihydro-phenazin, „Ditolyldihydrotolazin" $C_{28}H_{26}N_2$, Formel II. *B.* In geringer Menge neben p.p-Ditolylamin und 9.10-Di-p-tolyl-4.8-dichlor-2.6-dimethyl-9.10-dihydro-phenazin (s. u.) beim Behandeln von Tetra-p-tolylhydrazin (Bd. XV, S. 512) in Chloroform mit 4%iger äther. Salzsäure (WIELAND, *B.* **41**, 3486). Entsteht auch neben anderen Verbindungen aus Tetra-p-tolyl-tetrazon (Bd. XVI, S. 750) bei der Spaltung mit 4%iger ätherischer Salzsäure oder Brom in Chloroform oder beim Erwärmen mit Eisessig auf 50—60° und Behandeln der entstandenen Phenazoniumverbindungen mit Zinkstaub (W., *B.* **41**, 3502). Aus 9.10-Di-p-tolyl-4.8-dichlor-2.6-dimethyl-9.10-dihydro-phenazin (s. u.) bei der Einw. von Natrium und Amylalkohol in siedendem Xylol (W., *B.* **41**, 3489). — Orangegelbe Nadeln (aus Benzol + absol. Alkohol). F: 269°; ist unzersetzt destillierbar; ziemlich leicht löslich in Benzol und homologen Kohlenwasserstoffen mit schwacher Fluorescenz, schwerer in Aceton und Äther, kaum in Alkoholen und Benzin (W., *B.* **41**, 3489). — Beim Behandeln der Lösung in Benzol mit 4%iger äther. Salzsäure erhält man eine Additionsverbindung des Dichlorids vom 2.6-Dimethyl-phenazin-bis-[hydroxy-p-tolylat]-(9.10) mit 9.10-Di-p-tolyl-2.6-dimethyl-9.10-dihydro-phenazin [1]) (S. 244) (W., *B.* **41**, 3489; vgl. KEHRMANN, MICEWICZ, *B.* **45** [1912], 2647; W., *B.* **46** [1913], 3299).

9.10-Di-p-tolyl-4.8-dichlor-2.6-dimethyl-9.10-dihydrophenazin $C_{28}H_{24}N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. bei der vorhergehenden Verbindung. Entsteht auch neben anderen Verbindungen bei der Einw. von 4%iger Salzsäure auf 1.1.4.4-Tetra-p-tolyl-tetrazen-(2) (Bd. XVI, S. 750) in Chloroform und Behandlung des entstandenen Salzes mit Natronlauge oder Zinkstaub (W., *B.* **41**, 3502). — Granatrote Prismen (aus Xylol). Ist sublimierbar; zersetzt sich bei ca. 360°, ohne zu schmelzen; ziemlich schwer löslich in heißem Xylol mit braungelber Farbe und grüner Fluorescenz, schwer in Chloroform, unlöslich in den anderen Lösungsmitteln (W., *B.* **41**, 3487). — Einw. von Brom in Benzol-Xylol: W., *B.* **41**, 3488. Liefert mit Natrium und Amylalkohol in siedendem Xylol 9.10-Di-p-tolyl-2.6-dimethyl-9.10-dihydro-phenazin (W., *B.* **41**, 3489). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit braungrüner, in Salpetersäure mit gelbstichig roter Farbe (W., *B.* **41**, 3488).

---

[1]) Verbindungen dieser Art werden neuerdings auf Grund potentiometrischer Analysen von MICHAELIS (*J. biol. Chem.* **92** [1931], 211; *Am. Soc.* **53** [1931], 2953; **55** [1933], 1481; vgl. a. MICH., Oxydations-Reduktions-Potentiale [Berlin 1933], S. 107) als monomolekulare Radikale formuliert.



7. ***Di-p-benzylen-diamin*** $C_{14}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel.

N.N'-Dialkyl-[di-p-benzylen-diamin] $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot N(Alk.)\\N(Alk.)\cdot CH_2\end{matrix}>C_6H_4$. Vgl. hierzu die Artikel: Dimerer(?) Anhydro-[4-methylamino-benzylalkohol] (Bd. XIII, S. 621) und dimerer(?) Anhydro-[4-äthylamino-benzylalkohol] (Bd. XIII, S. 622).

8. ***2-Propyl-perimidin*** $C_{14}H_{14}N_2$, Formel I. *B.* Aus Naphthylendiamin-(1.8) (Bd. XIII, S. 205) und Buttersäureanhydrid (SACHS, *A.* **365**, 93). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 157°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den übrigen Lösungsmitteln. — $C_{14}H_{14}N_2 + HCl$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 240°. — Sulfat. Krystalle (aus Wasser). F: 232°. — Nitrat. Goldgelber Niederschlag. F: 257° (Zers.). — Pikrat. Gelbbrauner, krystallinischer Niederschlag. F: ca. 220° (Zers.). — Oxalat. Gelbe Nadeln. F: 222°.

9. ***2-Isopropyl-perimidin*** $C_{14}H_{14}N_2$, Formel II. *B.* Aus Naphthylendiamin-(1.8) (Bd. XIII, S. 205) und Isobuttersäureanhydrid (SACHS, STEINER, *B.* **42**, 3675). — Gelbgrüne Nadeln (aus Ligroin). F: 87°. Löslich in Alkohol, Benzol, Methanol, Aceton, Chloroform, Äther, Essigester und Essigsäure, unlöslich in Wasser. — $C_{14}H_{14}N_2 + HCl$. Gelblichgrüne Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 260°. — $C_{14}H_{14}N_2 + HNO_3$. Gelbgrüne Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 240°.

5. Stammkerne $C_{15}H_{16}N_2$.

1. ***3.5-Diphenyl-pyrazolidin*** $C_{15}H_{16}N_2 = \begin{matrix}H_2C\text{——}CH\cdot C_6H_5\\C_6H_5\cdot HC\cdot NH\cdot NH\end{matrix}$.

2-Methyl-1.3.5-triphenyl-pyrazolidin $C_{22}H_{22}N_2 = \begin{matrix}H_2C\text{———}CH\cdot C_6H_5\\C_6H_5\cdot HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N\cdot CH_3\end{matrix}$

B. Beim Eintragen von Natrium in eine siedende alkoholische Lösung von 2-Methyl-1.3.5-triphenyl-pyrazoliumjodid (S. 254) (KNORR, LAUBMANN, *B.* **21**, 1207). — Krystalle (aus Alkohol). F: 109—110°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin, leicht in heißem Alkohol, Äther und Benzol mit bläulicher Fluorescenz.

2. ***1-Benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-phthalazin*** $C_{15}H_{16}N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\text{———}NH\\CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot NH\end{matrix}$. *B.* Durch Reduktion von 1-Benzyl-phthalazin-hydrojodid (S. 257) mit Natriumamalgam in Wasser (LIECK, *B.* **38**, 3921). — Sirup. — Reduziert Quecksilberoxyd und FEHLINGsche Lösung. — $C_{15}H_{16}N_2 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 190—200°. Leicht löslich in heißem Wasser und heißer verdünnter Salzsäure. — $2C_{15}H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. Zersetzt sich bei 180°. Schwer löslich in Wasser.

2.3-Dibenzoyl-1-benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-phthalazin $C_{29}H_{24}O_2N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\text{———}N\cdot CO\cdot C_6H_5\\CH(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot N\cdot CO\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung, Benzoylchlorid und Alkalilauge (LIECK, *B.* **38**, 3921). — Gelbliche Platten (aus Alkohol). F: 135° bis 136°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Äther, Ligroin, Wasser und Alkalien.

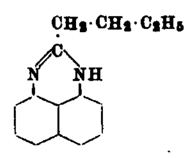
3. ***2-Methyl-4-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin*** $C_{15}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 2-Methyl-4-phenyl-chinazolin (S. 257) mit Natrium in siedendem Amylalkohol (BISCHLER, BARAD, *B.* **25**, 3094). — Zähes braunes Öl. Wurde nicht rein erhalten. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Gibt die LIEBERMANNsche Nitrosoreaktion. Färbt sich in salzsaurer Lösung auf Zusatz von Kaliumferricyanid zunächst blau, dann rot. — Pikrat. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 197° (BI., BA., *B.* **25**, 3095).

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH(C_6H_5)\text{—}NH\\NH\text{—}CH\cdot CH_3\end{matrix}$$

1.3-Dibenzoyl-2-methyl-4-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin $C_{29}H_{24}O_2N_2 = C_6H_4<\begin{matrix}CH(C_6H_5)\text{—}N\cdot CO\cdot C_6H_5\\N(CO\cdot C_6H_5)\cdot CH\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung und einem geringen

Überschuß von Benzoesäureanhydrid auf dem Wasserbad (BISCHLER, BARAD, *B.* **25**, 3095). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol + Petroläther). F: 188—189°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Benzol.

4. ***2-Butyl-perimidin*** $C_{15}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Naphthylendiamin-(1.8) (Bd. XIII, S. 205) und Valeriansäureanhydrid (SACHS, STEINER, *B.* **42**, 3676). — Grüner Niederschlag (aus Ligroin oder Alkohol). F: 165° (unscharf). Löslich in Äther, Chloroform, Alkohol, Aceton, Benzol, Methanol und Essigester. — $C_{15}H_{16}N_2 + HCl$. Gelbgrüne Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 245° und schmilzt bei 252—253°.



6. Stammkerne $C_{16}H_{18}N_2$.

1. ***2.3-Diphenyl-hexahydropyrazin, 2.3-Diphenyl-piperazin*** $C_{16}H_{18}N_2 = HN<\begin{matrix}CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\\ CH_2 \text{———} CH_2\end{matrix}>NH$.

a) ***α-2.3-Diphenyl-piperazin*** $C_{16}H_{18}N_2 = HN<\begin{matrix}CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\\ CH_2 \text{———} CH_2\end{matrix}>NH$. *B.* Neben β-2.3-Diphenyl-piperazin (s. u.) bei der Einw. von Natrium auf 2.3-Diphenyl-pyrazin (S. 269) in siedendem Amylalkohol; man trennt die beiden Verbindungen durch fraktionierte Krystallisation aus Petroläther (MASON, *Soc.* **55**, 101). — Nadeln (aus Petroläther). F: 122—123°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Äther und Petroläther, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in verd. Säuren. — Liefert beim Behandeln mit Kaliumnitrit und Salzsäure 1.4-Dinitroso-5.6-dioximino-2.3-diphenyl-piperazin (Syst. No. 3595). — $C_{16}H_{18}N_2 + 2HCl$. Nadeln. F: ca. 310°. — $C_{16}H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Goldgelbe Prismen (aus verd. Salzsäure).

1.4-Dimethyl-α-2.3-diphenyl-piperazin $C_{18}H_{22}N_2 = CH_3\cdot N<\begin{matrix}CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\\ CH_2 \text{———} CH_2\end{matrix}>N\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrojodid entsteht beim Erwärmen von α-2.3-Diphenyl-piperazin mit überschüssigem Methyljodid auf dem Wasserbad (MASON, *Soc.* **55**, 104). — Nadeln (aus Wasser). F: 263—264°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Wasser, sehr schwer in Äther und Benzol. — $C_{18}H_{22}N_2 + HI$. Nadeln (aus Wasser). — Chloroplatinat. Gelbe, prismatische Nadeln (aus verd. Salzsäure).

b) ***β-2.3-Diphenyl-piperazin*** $C_{16}H_{18}N_2 = HN<\begin{matrix}CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\\ CH_2 \text{———} CH_2\end{matrix}>NH$. *B.* s. oben bei α-2.3-Diphenyl-piperazin. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 108—109° (MASON, *Soc.* **55**, 105). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Äther, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in verd. Säuren. — $C_{16}H_{18}N_2 + 2HCl$. Prismen. F: ca. 295°. — $C_{16}H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol).

c) ***Derivat des 2.3-Diphenyl-piperazins*** $C_{16}H_{18}N_2 = HN<\begin{matrix}CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\\ CH_2 \text{———} CH_2\end{matrix}>NH$, ***von dem es unbestimmt ist, ob es sterisch dem α- oder β-2.3-Diphenyl-piperazin entspricht.***

1.4-Dicyan-2.3-diphenyl-piperazin $C_{18}H_{16}N_4 = NC\cdot N<\begin{matrix}CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)\\ CH_2 \text{———} CH_2\end{matrix}>N\cdot CN$. *B.* Beim Kochen von 2.3-Diphenyl-5.6-dihydro-pyrazin (S. 259) mit Kaliumcyanid in Alkohol unter allmählicher Zugabe von Eisessig (MASON, DRYFOOS, *Soc.* **63**, 1296). — Blättchen (aus Alkohol). F: 203—204°. Ziemlich leicht löslich in heißem Benzol, schwer in heißem Alkohol, sehr schwer in Äther. — Liefert beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge 2.3-Diphenylpyrazin (S. 269).

2. ***Di-o-xylylen-diamin*** $C_{16}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel. Für die früher so aufgefaßte Verbindung wurde die Konstitution eines N-[2-Aminomethyl-benzyl]-isoindolins (Bd. XX, S. 261) bewiesen.

$CH_2\cdot NH\cdot CH_2$
$CH_2\cdot NH\cdot CH_2$

Di-o-xylylen-piperidiniumhydroxyd-isoindoliniumhydroxyd $C_{22}H_{30}O_2N_2 = H_2C<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>N(OH)<\begin{matrix}CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\\ CH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\end{matrix}>N(OH)<\begin{matrix}CH_2\\ CH_2\end{matrix}>C_6H_4$. *B.* Das Bromid entsteht bei der Einw. von 2 Mol alkoh. Kalilauge auf die alkoh. Lösung von 1 Mol N-[2-Aminomethyl-benzyl]-piperidin (Bd. XX, S. 73) und 2 Mol o-Xylylendibromid; die freie Base erhält man beim

Behandeln des Bromids mit feuchtem Silberoxyd (SCHOLTZ, *B.* 31, 1704). — Sirup. Sehr leicht löslich in Wasser. Stark alkalisch. — $C_{29}H_{34}N_2Br_2$. Krystallmasse (aus Chloroform + Äther). F: 65°. Sehr hygroskopisch. Beständig gegen Kalilauge. — $C_{29}H_{34}N_2Br_2 + 4Br$. Gelbes Krystallpulver (aus verd. Alkohol). — $C_{29}H_{34}N_2Cl_2 + 2AuCl_3$. Nadeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Wasser. — $C_{29}H_{34}N_2Cl_2 + PtCl_4$. Mikroskopische Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser.

7. **2-n-Hexyl-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol]**[1]) $C_{17}H_{20}N_2$, Formel I bezw. II.

3-Anilino-2-n-hexyl-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] $C_{23}H_{25}N_3$, Formel III. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] 104 [1922] 102; 107 [1924], 16. — *B.* Beim Erwärmen

I. N / NH > C·[CH₂]₅·CH₃   II. NH / N > C·[CH₂]₅·CH₃   III. N(NH·C₆H₅) / N > C·[CH₂]₅·CH₃

von 1-Benzolazo-naphthylamin-(2) (Bd. XVI, S. 369) mit Önanthaldehyd in Alkohol auf dem Wasserbad (GOLDSCHMIDT, POLTZER, *B.* 24, 1007). — Nadeln (aus Benzol). F: 176,5°. Löslich in Alkohol und Benzol. — $C_{23}H_{25}N_3 + HCl$. Nadeln. F: 226°. — $2C_{23}H_{25}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. F: 225°.

8. **5-Äthyl-2-lepidyl-chinuclidin, [5-Äthyl-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-methan** $C_{19}H_{24}N_2$, s. nebenstehende Formel.

C_2H_5·HC—CH—CH_2 | CH_2 | CH_2 | H_2C—N—CH·CH_2·(Chinolyl)

[5-Äthyl-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-chlormethan, Hydrocinchoninchlorid, Cinchotinchlorid $C_{19}H_{23}N_2Cl = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CHCl\cdot C_9H_6N$. *B.* Beim Erwärmen von getrocknetem Dihydrocinchonin-mono-hydrochlorid (Syst. No. 3512) mit Phosphorpentachlorid in Chloroform (KOENIGS, HOERLIN, *B.* 27, 2291). — Krystalle (aus Äther). F: ca. 85—87°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Essigester und Benzol, löslich in Wasser und Ligroin. — Geht beim Kochen mit alkoh. Kalilauge in ω-Dihydro-cinchen (S. 248) über.

[5-(α-Brom-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-4]-chlormethan, Hydrobromcinchoninchlorid $C_{19}H_{22}N_2ClBr = NC_7H_{11}(CHBr\cdot CH_3)\cdot CHCl\cdot C_9H_6N$. *B.* Man sättigt eine Lösung von Cinchoninchlorid (S. 250) in Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) mit Bromwasserstoff bei —17° und läßt die Flüssigkeit einige Tage bei Zimmertemperatur stehen (COMSTOCK, KOENIGS, *B.* 25, 1546). — Krystalle mit 2 H_2O (aus Äther). Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure eine Verbindung $C_{19}H_{28}N_2$(?) (Oktahydrocinchen(?)) (s. u.). — Nitrat. Krystalle. Schwer löslich in kalter verdünnter Salpetersäure.

Verbindung $C_{19}H_{28}N_2$(?), Oktahydrocinchen (?). *B.* Beim Erhitzen von Hydrobromcinchoninchlorid mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) im Rohr auf 240—250° (COMSTOCK, KOENIGS, *B.* 25, 1547). — Öl. Wird von Chromsäure nur schwer angegriffen. — $C_{19}H_{28}N_2 + 2HCl + CdCl_2 + H_2O$. Krystalle (aus sehr verd. Salzsäure). — $C_{19}H_{28}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 130°). Gelbrote Krystalle.

K. Stammkerne $C_nH_{2n-16}N_2$.

1. Stammkerne $C_{12}H_8N_2$.

1. ***2.2′-Azo-diphenyl, Dibenzopyridazin, Phenazon.*** Diphenazon (Diphenylenazon) $C_{12}H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. Für die von „Phenazon" abgeleiteten Namen wird in diesem Handbuch die eingezeichnete Bezifferung gebraucht. — Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol (TÄUBER, *B.* 24, 3085) und in Phenanthren (PADOA, *R. A. L.* [5] 12 I, 395) bestimmt. — *B.* Aus 2.2′-Dinitro-diphenyl durch elektrolytische Reduktion in verd. Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (WOHLFAHRT, *J. pr.* [2] 65, 296); entsteht in geringerer Menge aus 5 g 2.2′-Dinitro-diphenyl und 250 g 3%igem Natriumamalgam in Methanol unter Kühlung (TÄUBER, *B.* 24, 3085). Beim Erhitzen von 2.2′-Dihydrazino-diphenyl (Bd. XV, S. 584) mit ca. 20%iger Salzsäure im Rohr auf 150° (T., *B.*

N:N (9 10); 1 2 3 4 5 6 7 8

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

29, 2272). Beim Erhitzen von 2.2'-Bis-[β-acetyl-hydrazino]-diphenyl auf 250—260° (T., *B.* **29**, 2272). Beim Erwärmen von Phenazon-N-oxyd (s. u.) mit Stannochlorid und rauchender Salzsäure (ULLMANN, DIETERLE, *B.* **37**, 25). — Grünlichgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol), Prismen (aus absol. Alkohol oder Benzol). Monoklin prismatisch (FOCK, *Z. Kr.* **32**, 253; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 829). F: 156°; siedet fast unzersetzt oberhalb 360°; sehr leicht löslich in Eisessig und Chloroform, leicht in Äther, Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin, sehr schwer in Wasser; die Lösung in Säuren ist intensiv schwefelgelb (T., *B.* **24**, 3085). — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in verdünnter alkalischer Lösung auf dem Wasserbad bildet sich Pyridazin-tetracarbonsäure (Syst. No. 3688) (T., *B.* **28**, 452). Ist beständig gegen Chromsäure in siedender verdünnter Schwefelsäure (T., *B.* **24**, 3884). Wird von Zinkstaub in 8%iger Salzsäure (T., *B.* **24**, 3086) oder in alkoholisch-wäßriger Kalilauge (DUVAL, *Bl.* [4] 7, 487) zu 2.2'-Hydrazo-diphenyl (S. 209) reduziert. — $2C_{12}H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 120°). Gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser (T., *B.* **24**, 3884). — Pikrat. Braune Nadeln. F: 194° (T., *B.* **24**, 3884).

2.2'-Azoxy-diphenyl, Phenazon-N-oxyd $C_{12}H_8ON_2 = \begin{matrix} C_6H_4\cdot N:O \\ | \quad\quad \| \\ C_6H_4\cdot N \end{matrix}$ [1]. *B.* Entsteht aus 2.2'-Dinitro-diphenyl beim Kochen mit Zinkstaub in alkoh. Kalilauge, neben Phenazon-N.N'-dioxyd (TÄUBER, *B.* **24**, 3083), oder allein beim Erwärmen mit Natriumsulfid in alkoholisch-wäßriger Lösung auf dem Wasserbad (ULLMANN, DIETERLE, *B.* **37**, 24). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 139° (U., DIE.), 152° (unkorr.) (T.). Unlöslich in Ligroin, sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Äther, leicht in Alkohol, siedendem Benzol, Eisessig, sehr leicht in Chloroform (T.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgelber Farbe (U., DIE.). — Gibt bei der Einw. von überschüssigem Natriumamalgam in Methanol Phenazon (T.). Wird in alkal. Lösung durch Zinkstaub zu 2.2'-Hydrazo-diphenyl reduziert (DUVAL, *Bl.* [4] 7, 487).

Phenazon-N.N'-dioxyd $C_{12}H_8O_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_4\cdot N:O \\ | \quad\quad \| \\ C_6H_4\cdot N:O \end{matrix}$. *B.* Neben Phenazon-N-oxyd beim Kochen von 2.2'-Dinitro-diphenyl mit Zinkstaub in alkoholisch-wäßriger Kalilauge (TÄUBER, *B.* **24**, 3083). — Blättchen (aus absol. Alkohol), Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 240° (Zers.). Sehr schwer löslich in Ligroin und kaltem Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Benzol, sehr leicht in Chloroform. — Wird durch Behandeln mit überschüssigem 3%igem Natriumamalgam in methylalkoholischer Lösung zu Phenazon reduziert.

Phenazon-mono-hydroxymethylat $C_{13}H_{12}ON_2 = \begin{matrix} C_6H_4\cdot N(CH_3)\cdot OH \\ | \quad\quad \| \\ C_6H_4\cdot N \end{matrix}$. *B.* Das methylschwefelsaure Salz bildet sich beim Erhitzen von Phenazon mit überschüssigem Dimethylsulfat auf 80—100° (WOHLFAHRT, *J. pr.* [2] **65**, 297). — Jodid $C_{13}H_{11}N_2\cdot I$. *B.* Aus dem methylschwefelsauren Salz und Kaliumjodid in Wasser (W.). Dunkelrote Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich über 100° und schmilzt bei 185—187°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $2C_{13}H_{11}N_2\cdot Cl + ZnCl_2$. *B.* Aus dem methylschwefelsauren Salz und Zinkchlorid in wäßr. Salzsäure (ULLMANN, DIETERLE, *B.* **37**, 25). Gelbe Nadeln. F: 235°. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol mit gelber Farbe. Gibt mit wäßr. Ammoniak Phenazon. — $2C_{13}H_{11}N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (aus verd. Salzsäure) (W.). — Methylschwefelsaures Salz. Gelbe, hygroskopische Nadeln (aus Alkohol) (W.).

Phenazon-mono-hydroxyäthylat $C_{14}H_{14}ON_2 = \begin{matrix} C_6H_4\cdot N(C_2H_5)\cdot OH \\ | \quad\quad \| \\ C_6H_4\cdot N \end{matrix}$. — Jodid $C_{14}H_{13}N_2\cdot I$. *B.* Beim Kochen von Phenazon mit überschüssigem Äthyljodid (WOHLFAHRT, *J. pr.* [2] **65**, 298). Rote Krystalle. F: 185—187°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther.

2. ***Dibenzopyrazin, Phenazin*** (Azophenylen) $C_{12}H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. Für die vom Namen „Phenazin" abgeleiteten Namen wird in diesem Handbuch die eingezeichnete Bezifferung gebraucht. — *B.* Phenazin bildet sich neben anderen Produkten beim Leiten von Anilindampf durch ein glühendes Rohr (BERNTHSEN, *B.* **19**, 3257) oder über erhitztes Bleioxyd (SCHICHUTZKI, Ж. **6**, 247) sowie beim Erhitzen von Anilin mit Nitrobenzol und Natriumhydroxyd auf ca. 140° (WOHL, AUE, *B.* **34**, 2446; vgl. WOHL, *B.* **36**, 4135). Beim Erhitzen von o-Phenylendiamin mit Brenzcatechin im Rohr auf 200—210°,

[1] Vgl. zu dieser Formulierung Bd. XVI, S. 620.

neben 9.10-Dihydro-phenazin (RIS, *B.* **19**, 2206; HINSBERG, GARFUNKEL, *A.* **292**, 258). Bei der Destillation von 2-Amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 16) mit Bleioxyd (FISCHER, HEILER, *B.* **26**, 383). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von N.N'-Diphenyl-formazyl-ameisensäure-äthylester (Bd. XVI, S. 21) mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (BAMBERGER, WHEELWRIGHT, *B.* **25**, 3205; *J. pr.* [2] **65**, 134). In geringer Menge beim Kochen der roten Form der N.N'-Diphenyl-formazylglyoxylsäure (Bd. XVI, S. 30) mit konz. Salzsäure (BAM., MÜLLER, *B.* **27**, 153; *J. pr.* [2] **64**, 212). Aus Azobenzol-dicarbonsäure-(3.3') (Bd. XVI, S. 233) oder aus Azobenzol-dicarbonsäure-(4.4') (Bd. XVI, S. 236) beim Erhitzen der Kaliumsalze für sich oder der Calciumsalze mit Ätzkalk (CLAUS, *A.* **168**, 1, 20; *B.* **10**, 1303 Anm.). Aus 9.10-Dihydro-phenazin durch Sublimieren, durch Kochen mit Alkohol (CL., *B.* **8**, 39; *A.* **168**, 9) oder durch Einw. ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung (HINS., GAR., *A.* **292**, 261). Aus Phenazin-N-oxyd beim Erhitzen für sich auf ca. 260—280° oder mit Eisenfeile auf 240—250° sowie beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (WOHL, AUE, *B.* **34**, 2447). Beim Kochen von 2-Amino-phenazin (Syst. No. 3719) mit Natriumnitrit, Alkohol und verd. Schwefelsäure (FISCHER, HEPP, *B.* **22**, 358). In geringer Menge bei der Destillation von 2.3-Diamino-phenazin (Syst. No. 3745) mit Zinkstaub, neben 2-Amino-phenazin (FI., HEPP, *B.* **22**, 358). Beim Kochen von 2.7-Diamino-phenazin mit Natriumnitrit, Alkohol und verd. Schwefelsäure (NIETZKI, ERNST, *B.* **23**, 1856). Bei der Zinkstaub-Destillation von Anilinoaposafranon (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3770) (FI., HEPP, *A.* **266**, 254; vgl. *B.* **28**, 2287). — Hellgelbe Nadeln. F: 170—171° (CL., *A.* **168**, 5), 171—172° (BAM., MÜ., *J. pr.* [2] **64**, 212). Siedet oberhalb 360° (CL., *B.* **8**, 40). Ist unzersetzt sublimierbar (CL., *A.* **168**, 6). Löslich in ca. 50 Tln. kaltem Alkohol, ziemlich schwer löslich in Äther und Benzol, sehr schwer in Wasser (CL., *A.* **168**, 6). Löslich in mäßig verdünnten Mineralsäuren mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe (CL., *A.* **168**, 6; BAM., WHEEL., *B.* **25**, 3205). Beim Verdünnen der konzentrierten schwefelsauren Lösung bleiben geringe Mengen mit gelber Farbe in Lösung, während die Hauptmenge unverändert ausfällt (CL., *A.* **168**, 6). — Gibt bei der Reduktion mit Schwefelwasserstoff in gesättigtem alkoholischem Ammoniak 9.10-Dihydro-phenazin (S. 209) (CL., *A.* **168**, 8; *B.* **8**, 39). Liefert beim Versetzen mit Natriumamalgam in Eisessig und überschüssiger verdünnter Salzsäure bei 60—80° das Hydrochlorid der Verbindung von Phenazin mit 9.10-Dihydro-phenazin (s. u.) (HINS., GAR., *A.* **292**, 260). Beim Erwärmen mit Benzolsulfinsäure in alkoholisch-wäßriger Salzsäure erhält man Phenyl-[phenazinyl-(2)]-sulfon (Syst. No. 3513), das Hydrochlorid der Verbindung von Phenazin mit 9.10-Dihydro-phenazin und eine Verbindung vom Schmelzpunkt ca. 275° (HINS., HIMMELSCHEIN, *B.* **29**, 2019). — $C_{12}H_8N_2 + 2Cl$. *B.* Beim Einleiten von Chlor in eine Lösung von Phenazin in absol. Alkohol (CL., *B.* **8**, 40, 600). Rote Krystalle. Zersetzt sich an feuchter Luft unter Gelbfärbung und Bildung von Phenazin. — $C_{12}H_8N_2 + 2Br$. *B.* Aus Phenazin und Brom in Alkohol oder Benzol (CL., *A.* **168**, 6). Gelbe Nadeln. Zersetzt sich in feuchtem Zustand an der Luft oder beim Umkrystallisieren aus Alkohol. — $C_{12}H_8N_2 + HCl$. *B.* Aus Phenazin und siedender Salzsäure (CL., *B.* **8**, 601). Tafeln. Gibt beim Behandeln mit Wasser Phenazin. — $C_{12}H_8N_2 + HBr$. Bräunliche Krystalle (CL., *B.* **8**, 601). — $C_{12}H_8N_2 + HI$. *B.* Beim Erhitzen von Phenazin mit überschüssiger konzentrierter Jodwasserstoffsäure im Rohr auf ca. 120° (CL., *B.* **8**, 600). Dunkelgrüne, nadelförmige Krystalle. Zersetzt sich beim Behandeln mit Wasser. — $C_{12}H_8N_2 + 2AgNO_3$. Goldglänzende Plättchen. Verpufft beim raschen Erhitzen (CL., *B.* **8**, 603). — $C_{12}H_8N_2 + HCl + AuCl_3$. Gelber Niederschlag (CL., *B.* **8**, 601). — $C_{12}H_8N_2 + HCl + 2HgCl_2$. Bräunliche Krystalle (CL., *B.* **8**, 602). — $C_{12}H_8N_2 + Hg(NO_3)_2$. Rubinrote Krystalle (aus verd. Salpetersäure). Nicht ganz rein erhalten (CL., *B.* **8**, 602). — $2C_{12}H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ (über Schwefelsäure getrocknet). Goldgelbe Nadeln oder Blättchen (RIS, *B.* **19**, 2207; vgl. CL., *B.* **8**, 601). Gibt bei 100° das Krystallwasser ab. — Pikrat $C_{12}H_8N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln. F: 181° (ZEREWITINOW, OSTROMYSSLENSKI, *B.* **44** [1911], 2406). Löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Äther und kaltem Benzol, sehr schwer in Petroläther (RIS, *B.* **19**, 2208).

Verbindung von Phenazin mit 9.10-Dihydro-phenazin $C_{24}H_{18}N_4 = C_{12}H_8N_2 + C_{12}H_{10}N_2$ [1]). *B.* Die Salze bilden sich aus 9.10-Dihydro-phenazin durch Einw. von Luft auf die sauren Lösungen (CLAUS, *A.* **168**, 10). Das Hydrochlorid entsteht beim Versetzen von Phenazin mit Natriumamalgam in Eisessig und überschüssiger verdünnter Salzsäure bei 60—80° (HINSBERG, GARFUNKEL, *A.* **292**, 260), ferner aus Phenazin-N-oxyd bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure bei 50—60° (WOHL, AUE, *B.* **34**, 2447). — Das Hydrochlorid ist bei Gegenwart von überschüssigen Mineralsäuren beständig gegen Natriumamalgam oder Zinnchlorür (H., G.). — $C_{12}H_8N_2 + C_{12}H_{10}N_2 + 2HCl$. Grüne Nadeln (CL.; H., G.). — Sulfat. Olivgrüne Nadeln (CL.). — $C_{12}H_8N_2 + C_{12}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Grüne Nadeln (CL.).

---

[1]) Zur Formulierung als monomolekulares Radikal vgl. die S. 219 Anm. zitierte Literatur.

Phenazin-N-oxyd $C_{12}H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Anilin mit Nitrobenzol und Natriumhydroxyd auf 120—125° (Wohl, Aue, *B.* **34**, 2446; vgl. W., *B.* **36**, 4135). — Gelbe bis rote Nadeln (aus Alkohol). F: 226,5° (korr.); sublimiert im Vakuum bei 240—250° ziemlich unzersetzt (W., Aue). — Gibt beim Erhitzen für sich auf ca. 260—280° oder mit Eisenfeile auf 240—250° sowie beim Kochen mit Essigsäureanhydrid Phenazin (W., Aue). Liefert bei der Reduktion mit überschüssigem Natriumamalgam in Alkohol 9.10-Dihydro-phenazin, mit Zinnchlorür und Salzsäure bei 50° bis 60° das Hydrochlorid der Verbindung von Phenazin mit 9.10-Dihydro-phenazin[1]) (W., Aue). Bei der Einw. von überschüssiger Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbad erhält man x.x-Dinitro-phenazin-N-oxyd vom Schmelzpunkt 240° und x.x-Dinitro-phenazin-N-oxyd vom Schmelzpunkt 269° (S. 226) (W., *B.* **36**, 4142). — $C_{12}H_8ON_2+2Br$. *B.* Aus Phenazin-N-oxyd und Brom in Tetrachlorkohlenstoff (Wohl, *B.* **36**, 4141). Rotbraune Krystalle. F: 132—133°. Wird durch Ammoniak und Kaliumcarbonat-Lösung schnell zerlegt. — $C_{12}H_8ON_2+HCl$. Orangerote Nadeln. Wird beim Aufbewahren allmählich, durch Einw. von Wasser sofort in die Komponenten zerlegt (W., *B.* **36**, 4142). — $C_{12}H_8ON_2+2Br+HBr$. Hellbraunrote Substanz. F: 212—215°. Wird durch Wasser zerlegt.

Phenazin-mono-hydroxymethylat, N-Methyl-phenazinium-hydroxyd[2]) $C_{13}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. — **Perjodid** $C_{13}H_{11}N_2\cdot I+I$. *B.* In geringer Menge beim Erhitzen von Phenazin mit Methyljodid und Methanol unter Druck auf 100° (Fischer, Franck, *B.* **26**, 181). Grüne Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Alkohol mit gelblicher Fluorescenz, unlöslich in Wasser und Äther. Die alkoh. Lösung gibt beim Versetzen mit Natronlauge, Silberoxyd oder Barythydrat Phenazin.

Phenazin-mono-hydroxyäthylat, N-Äthyl-phenaziniumhydroxyd $C_{14}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. — **Perjodid** $C_{14}H_{13}N_2\cdot I+I$. *B.* Analog dem N-Methyl-phenaziniumperjodid (Fischer, Franck, *B.* **26**, 182). Grünliches Krystallpulver. Schmilzt oberhalb 190° unter Zersetzung. Löst sich in Wasser und verd. Alkohol mit gelbgrüner Farbe und hellgelbbrauner Fluorescenz.

Phenazin-mono-hydroxyphenylat, N-Phenyl-phenaziniumhydroxyd $C_{18}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Eisenchlorid-Doppelsalz bildet sich beim Behandeln von Aposafraninchlorid oder -sulfat (Syst. No. 3719) mit Natriumnitrit in wäßr. Schwefelsäure unter Kühlung, Stehenlassen des Reaktionsgemisches mit Alkohol und nachfolgenden Versetzen mit Eisenchlorid und verd. Salzsäure (Kehrmann, *B.* **29**, 2316; K., Schaposchnikow, *B.* **29**, 2968). — Das Chlorid löst sich in Wasser mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit gelblich-blutroter Farbe (K., *B.* **29**, 2316). — Das Eisenchlorid-Doppelsalz liefert bei der Reduktion mit einer unzureichenden Menge Stannochlorid in salzsäurehaltiger wäßriger Lösung eine nicht näher beschriebene Verbindung von N-Phenyl-phenaziniumsalz mit 9-Phenyl-9.10-dihydro-phenazin [dunkelgrüne Prismen (aus Alkohol)] (K., Becker, Capatina, *A.* **322**, 71); bei der Einw. von überschüssigem Stannochlorid in alkoholisch-wäßriger Salzsäure entsteht 9-Phenyl-9.10-dihydro-phenazin (S. 210) (K., B., C.). Das Eisenchlorid-Doppelsalz gibt bei der Einw. von Natronlauge unter Einleiten von Luft Aposafranon (Syst. No. 3513) (K., *B.* **29**, 2317; K., Sch., *B.* **30**, 2623). Beim Behandeln mit Ammoniak unter Luftzutritt erhält man Aposafranin (K., *B.* **29**, 2317; K., Sch., *B.* **30**, 2624). Beim Erwärmen des Zinnchlorid-Doppelsalzes mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natriumacetat in verd. Alkohol bildet sich Anhydro-[9-phenyl-2-hydroxylamino-phenaziniumhydroxyd] (Syst. No. 3782) (K., B., C.). Das Eisenchlorid-Doppelsalz gibt beim Versetzen mit Anilin in alkoh. Lösung, Verdunsten der vom Eisenhydroxyd filtrierten Lösung an der Luft und nachfolgenden Behandeln mit heißer verdünnter Salzsäure 9-Phenyl-2-anilino-phenaziniumchlorid (Phenylaposafraninchlorid) (Syst. No. 3719) und 9-Phenyl-2.3-dianilino-phenaziniumchlorid (Anilinophenylaposafraninchlorid) (Syst. No. 3745) (K., Sch., *B.* **30**, 2625). — **Nitrat** $C_{18}H_{13}N_2\cdot NO_3$. Braungelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 192°; leicht löslich in Wasser und Alkohol mit orangegelber Farbe (K., Sch., *B.* **29**, 2969). — $C_{18}H_{13}N_2\cdot Cl+AuCl_3$ (bei 100°). Ockergelber Niederschlag; sehr schwer löslich in Wasser (K., Sch., *B.* **30**, 2623). — $C_{18}H_{13}N_2\cdot Cl+HgCl_2$. Orangeroter Niederschlag; sehr schwer löslich in Wasser (Sch., Ж. **29**, 545; *C.* 1898 I, 722). — $(C_{18}H_{13}N_2)_2Cr_2O_7$ (bei 100°). Ockergelbe Prismen (aus Wasser) (K., Sch., *B.* **30**, 2622). — $C_{18}H_{13}N_2\cdot Cl+FeCl_3$. Hellrotbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 186°; leicht löslich in Wasser, siedendem Alkohol und Eisessig mit gelblichroter Farbe, sehr schwer in Äther und 20%iger Salzsäure (K., Sch., *B.* **29**, 2968). — $2C_{18}H_{13}N_2\cdot Cl+PtCl_4$. Braungelbes Krystallpulver; löslich in siedendem Wasser mit rotgelber Farbe (K., Sch., *B.* **30**, 2622).

[1]) Zur Formulierung als monomolekulares Radikal vgl. die S. 219 Anm. zitierte Literatur.

[2]) Die von Phenazinen sich ableitenden quartären Verbindungen werden im Beilstein-Handbuch entsprechend *B.* **65** [1932] Abt. A., S. 16, No. 33 als Phenaziniumverbindungen bezeichnet.

2-Chlor-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-2-chlor-phenaziniumhydroxyd $C_{18}H_{13}ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Chlorid bildet sich aus Aposafranon (Syst. No. 3513) bei Behandlung mit 1 Mol Phosphorpentachlorid unter Zusatz von Phosphoroxychlorid (FISCHER, HEPP, *B.* **30**, 1830). — Das Chlorid gibt beim Erwärmen mit Anilin in verd. Alkohol Phenylaposafranin (Syst. No. 3719) (F., H., *B.* **30**, 1830). — Chlorid („Aposafranonchlorid") $C_{18}H_{12}ClN_2\cdot Cl$. Braungelbe, bläulichschimmernde Krystalle (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Wasser (F., H., *B.* **30**, 1830). — Bromid $C_{18}H_{12}ClN_2\cdot Br$. Braunrote Blättchen (aus Methanol) (F., H., *B.* **33**, 1488). Elektrische Leitfähigkeit: HANTZSCH, OSSWALD, *B.* **33**, 314. — $C_{18}H_{12}ClN_2\cdot Cl + AuCl_3 + H_2O$. Bläulich schimmernde Nadeln (aus verd. Alkohol). Schwer löslich (F., H., *B.* **33**, 1488). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Braungelbe Blättchen (aus Wasser) (F., H., *B.* **33**, 1488). — $2C_{18}H_{12}ClN_2\cdot Cl + PtCl_4$. Dunkelrotbraune Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). Ziemlich schwer löslich in Wasser (F., H., *B.* **33**, 1488).

2.7-Dichlor-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-2.7-dichlor-phenaziniumhydroxyd $C_{18}H_{12}ON_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Chlorid bildet sich aus Safranol (Syst. No. 3538) beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (FISCHER, HEPP, *B.* **31**, 301). — Beim Kochen des Chlorids mit Natriumacetat-Lösung erhält man 6-Chlor-aposafranon (Syst. No. 3513). Beim Versetzen des Chlorids mit Anilin in alkoh. Lösung entsteht 9-Phenyl-7-chlor-2-anilino-phenaziniumchlorid (Chlorphenyl-aposafraninchlorid) (Syst. No. 3719). — Chlorid $C_{18}H_{11}Cl_2N_2\cdot Cl$. Rötlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser. — Nitrat $C_{18}H_{11}Cl_2N_2\cdot NO_3$. Stahlblau schimmernde Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — $C_{18}H_{11}Cl_2N_2\cdot Cl + AuCl_3$. Blättchen (aus verd. Alkohol). Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol.

x.x-Dichlor-phenazin $C_{12}H_6N_2Cl_2 = NC_{12}H_6Cl_2N$. *B.* Beim Erhitzen von Phenazin mit Phosphorpentachlorid zum Schmelzen und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Wasser (CLAUS, *B.* **8**, 604). — Niederschlag. F: 144°.

x-Nitro-phenazin $C_{12}H_7O_2N_3 = NC_{12}H_7(NO_2)N$. *B.* Beim Kochen von Phenazin mit einem Gemisch von rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure (CLAUS, *B.* **8**, 39; vgl. dagegen KEHRMANN, HAVAS, *B.* **46** [1913], 347). — Gelbgrüne Nadeln. F: 209° bis 210°; sublimiert bei höherer Temperatur unzersetzt (CL.).

x.x-Dinitro-phenazin-N-oxyd vom Schmelzpunkt 240° $C_{12}H_6O_5N_4 = NC_{12}H_6(NO_2)_2N:O$. *B.* Neben x.x-Dinitro-phenazin-N-oxyd vom Schmelzpunkt 269° beim Erwärmen von Phenazin-N-oxyd mit überschüssiger Salpeterschwefelsäure auf dem Wasserbad (WOHL, *B.* **36**, 4142). — Orangegelbe Krystalle (aus Aceton). F: 240°. 10 cm³ Aceton lösen 0,1 g Substanz. Schwer löslich in organischen Mitteln.

x.x-Dinitro-phenazin-N-oxyd vom Schmelzpunkt 269° $C_{12}H_6O_5N_4 = NC_{12}H_6(NO_2)_2N:O$. *B.* s. bei x.x-Dinitro-phenazin-N-oxyd vom Schmelzpunkt 240°. — Orangegelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 269° (WOHL, *B.* **36**, 4142). 0,1 g Substanz lösen sich in 27 cm³ siedendem Aceton und in 8 cm³ Eisessig.

3. ***5.6-Benzo-chinoxalin, [Naphtho-1'.2':2.3-pyrazin]***[1] („α.β-Naphthochinoxalin") $C_{12}H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Phenanthren bestimmt (PADOA, *R. A. L.* [5] **12** I, 395). — *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von β-Naphthochinon mit Äthylendiaminhydrochlorid in Gegenwart von Soda (FISCHER, RÖMER, *B.* **41**, 2353). Beim Erwärmen von Naphthylendiamin mit Glyoxal-Natriumdisulfit in alkoholisch-wäßriger Lösung bei Gegenwart von etwas Essigsäure (HINSBERG, *B.* **23**, 1394). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 62°; leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in kaltem Wasser; mit Wasserdampf flüchtig (H.). Die wäßr. Lösungen der Salze sind gelb (H.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefroter Farbe, die auf Zusatz von Wasser in Gelb übergeht (H.). — Pikrat $C_{12}H_8N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 171°; schwer löslich in Alkohol (F., R.).

Mono-hydroxymethylat $C_{13}H_{12}ON_2 = NC_{12}H_8N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{11}N_2\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 5.6-Benzo-chinoxalin mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (FISCHER, SCHINDLER, *B.* **41**, 396). — Rote Säulen (aus Methanol). Färbt sich bei ca. 150° braun und schmilzt bei stärkerem Erhitzen unter Zersetzung. Gibt bei der Einw. von Kaliumferricyanid in methylalkoholisch-wäßriger Alkalilauge N-Methyl-5.6-benzo-chinoxalon-(2 oder 3) (Syst. No. 3571).

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

2.3-Dichlor-5.6-benzo-chinoxalin („Dichlornaphthochinoxalin") $C_{12}H_6N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.3-Dioxy-5.6-benzo-chinoxalin (Syst. No. 3594) mit Phosphorpentachlorid im Rohr auf 120° (HINSBERG, SCHWANTES, *B.* **36**, 4045). — Hellgelbes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 142°. Leicht löslich in Eisessig und Chloroform, löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine gelbe Färbung.

4. ***3.4-Benzo-1.8-naphthyridin, [Pyridino-2′.3′:3.4-isochinolin]***[1] („Isochino-β-pyridin") $C_{12}H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-3.4-benzo-1.8-naphthyridin mit rotem Phosphor und sehr konz. Jodwasserstoffsäure auf 150—160° (MARCKWALD, DETTMAR, *B.* **35**, 301; vgl. M., *Ph. Ch.* **30**, 141). — Krystalle (aus Alkohol). F: 113—114°; siedet unzersetzt oberhalb 360°; leicht löslich in Äther, heißem Alkohol und Benzol, sehr schwer in heißem Ligroin und Wasser (M., D.). — $C_{12}H_8N_2+HCl$. Braungelbe Krystalle. F: 207°. Nimmt am Licht unter Luftabschluß eine intensiv grüne Färbung an, die im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur nach einem Tage, bei ca. 90° sofort wieder verschwindet (M., D.; M.). — $C_{12}H_8N_2+HCl+2H_2O$. Hellgelbe Nadeln. F: 99°. Gibt bei längerem Erhitzen auf 90° das Krystallwasser ab; leicht löslich in Wasser und Alkohol; die verdünnte wäßrige Lösung fluoresciert stark; schwer löslich in verd. Salzsäure, leicht in konz. Salzsäure (M., D.). — $2C_{12}H_8N_2+H_2Cr_2O_7$. Bräunliche Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 170° (M., D.). — Pikrat $C_{12}H_8N_2+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 213°. Schwer löslich (M., D.).

2-Chlor-3.4-benzo-1.8-naphthyridin („6-Chlor-isochino-β-pyridin") $C_{12}H_7N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Oxy-3.4-benzo-1.8-naphthyridin (Syst. No. 3513) mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 180° (MARCKWALD, DETTMER, *B.* **35**, 300). — Gelbbraune Nadeln (aus Toluol). F: 182—183°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, sehr schwer in Ligroin. — Pikrat $C_{12}H_7N_2Cl+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich gegen 240°. Schwer löslich.

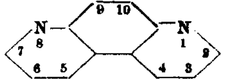
5. ***[Dipyridino-3′.2′:1.2; 2″.3″:3.4-benzol]***[1], ***4.5-Phenanthrolin, o-Phenanthrolin***, α-Phenanthrolin $C_{12}H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. Die eingezeichnete Bezifferung gilt für die von „4.5-Phenanthrolin" abgeleiteten Namen. Bezeichnung als o-Phenanthrolin: KAUFMANN, RADOŠEVIĆ, *B.* **42**, 2613 Anm. 1. — *B.* Aus o-Phenylendiamin beim Erhitzen mit Glycerin, Nitrobenzol und konz. Schwefelsäure (BLAU, *M.* **19**, 666). In gleicher Weise aus 8-Amino-chinolin (B.). — Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 102°, wasserfrei bei 117°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und kaltem Wasser. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine Dicarbonsäure, deren Calciumsalz bei der Destillation mit Kalk α.α-Dipyridyl liefert. — Gibt mit Ferrosulfat in Wasser eine gelbrote Lösung, die Seide und Wolle fleischrot färbt. Verhält sich gegen Eisen-, Kobalt- und Nickelsalze völlig analog dem α.α-Dipyridyl. — $C_{12}H_8N_2+CuCl_2+H_2O$. Grüne Nadeln. — $C_{12}H_8N_2+CuSO_4+2^1/_4(?)H_2O$. Grünblaue Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $2C_{12}H_8N_2+H_2Cr_2O_7+2$ oder $2^1/_2H_2O$. Gelbe Nadeln. — $[(C_{12}H_8N_2)_3Fe]Br_2+7H_2O$. Rote Prismen. — $[(C_{12}H_8N_2)_3Co]Br_2+8H_2O$. Krystalle (aus Wasser). — $[(C_{12}H_8N_2)_3Ni]Br_2+7H_2O$. Rosenrote Tafeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $2C_{12}H_8N_2+2HCl+PtCl_4+1^1/_2$ oder $2H_2O$. Gelbe Säulen und Nadeln. Unlöslich in Wasser. — $2[(C_{12}H_8N_2)_3Fe]Cl_2+3PtCl_4+17$ oder 18 H_2O. Chromgrüne Nadeln. Unlöslich. Das Krystallwasser entweicht im Vakuum unter Bildung des olivgrauen wasserfreien, mit Wasser wieder grün werdenden Salzes.

6. ***[Dipyridino-2′.3′:1.2; 2″.3″:3.4-benzol]***[1], ***1.5-Phenanthrolin, m-Phenanthrolin*** $C_{12}H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. Die eingezeichnete Bezifferung gilt für die von „1.5-Phenanthrolin" abgeleiteten Namen. Bezeichnung als m-Phenanthrolin: KAUFMANN, RADOŠEVIĆ, *B.* **42**, 2613 Anm. 1. — *B.* Neben wenig 2-Oxy-1.5-phenanthrolin beim Kochen von 3-Nitro-anilin mit Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol (LA COSTE, *B.* **16**, 674; vgl. KNUEPPEL, *B.* **29**, 706). Bei gelindem Kochen des Zinndoppelsalzes des m-Phenylendiamins mit Glycerin, m-Dinitro-benzol und konz. Schwefelsäure (SKRAUP, VORTMANN, *M.* **3**, 572) sowie bei gelindem Kochen von m-Phenylendiamin mit Glycerin, Arsensäure und konz. Schwefelsäure (KN., *B.* **29**, 707). Beim Erhitzen von 5-Amino-chinolin (Bd. XXII, S. 445) mit Glycerin, Nitrobenzol und konz. Schwefelsäure

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S 1—3.

(SK., *M.* 5, 532). Beim Erhitzen von 1.5-Phenanthrolin-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3650) im Schwefelsäurebad (GERDEISSEN, *B.* 22, 252; vgl. DECKER, REMFRY, *B.* 38, 2775). Aus 1.5-Phenanthrolin-carbonsäure-(10) beim Destillieren mit wenig Natriumhydroxyd und Calciumhydroxyd (SK., FISCHER, *M.* 5, 529). — Wasserfreie Tafeln von eigentümlichem Geruch, Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 65,5°, wasserfrei bei 78—78,5° (unkorr.); siedet weit oberhalb 360°; sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in heißem Wasser, sehr schwer löslich in Äther, Benzol und Petroläther; sehr schwer flüchtig mit Wasserdampf; leicht löslich in verd. Säuren (SK., V.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat-Lösung Dipyridyl-(2.3')-dicarbonsäure-(3.2') (Syst. No. 3672) und wenig Chinolinsäure (SK., V.). — Salze: SK., V. — $C_{12}H_8N_2+2Br$. *B.* Aus m-Phenanthrolin-hydrochlorid und 1 Mol Bromwasser. Hellgelbe Prismen. F: 149°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Gibt mit Ammoniak Phenanthrolin. — $C_{12}H_8N_2+HCl+H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — $C_{12}H_8N_2+2HCl+H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser; beim Verdunsten der wäßr. Lösung bildet sich das Monohydrochlorid. — $C_{12}H_8N_2+HBr+{}^1/_2H_2O$. *B.* Bei anhaltendem Kochen des Salzes $2C_{12}H_8N_2+HBr+2Br$ mit Alkohol (SK., V.). Nadeln. F: 278—280°. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. — $2C_{12}H_8N_2+HBr+2Br$. *B.* Aus m-Phenanthrolin und Brom in alkoh. Lösung sowie beim Kochen der Verbindung $C_{12}H_8N_2+2Br$ mit wenig Alkohol (SK., V.). Rote Krystalle. F: 176° bis 178°. Gibt beim Behandeln mit Ammoniak Phenanthrolin. — $C_{12}H_8N_2+HNO_3$. Prismen. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, schwer in Alkohol. — $2C_{12}H_8N_2+H_2Cr_2O_7$. Goldgelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißer verdünnter Salzsäure. — $C_{12}H_8N_2+2HCl+PtCl_4+H_2O$. Fleischrotes Pulver, rötlichgelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser. — Pikrat $C_{12}H_8N_2+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen. F: 238—240°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol.

Mono-hydroxymethylat $C_{13}H_{12}ON_2 = NC_{12}H_8N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{11}N_2\cdot I+H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von 1.5-Phenanthrolin mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (SKRAUP, VORTMANN, *M.* 3, 579). Dunkelgelbe Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther.



7. *[Dipyridino - 2'.3' : 1.2; 3''.2'' : 3.4 - benzol]* [1]), *1.8 - Phenanthrolin*, *p - Phenanthrolin*, Pseudophenanthrolin $C_{12}H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. Die eingezeichnete Bezifferung gilt für die von „1.8-Phenanthrolin" abgeleiteten Namen. Bezeichnung als p-Phenanthrolin: KAUFMANN, RADOŠEVIĆ, *B.* 42, 2613 Anm. 1. — *B.* In geringer Menge beim Kochen von 4-Nitro-anilin mit Glycerin, Nitrobenzol und konz. Schwefelsäure, neben 6-Nitro-chinolin (BORNEMANN, *B.* 19, 2377; CLAUS, VIS, *J. pr.* [2] 38, 393). Bei gelindem Kochen des Zinndoppelsalzes des p-Phenylendiamins mit Glycerin, Nitrobenzol und konz. Schwefelsäure, neben wenig Chinolin (SKRAUP, VORTMANN, *M.* 4, 570; vgl. KAU., RA.). Neben Chinolin beim Erhitzen von 4-Amino-azobenzol (Bd. XVI, S. 307) mit Glycerin und konz. Schwefelsäure (LELLMANN, LIPPERT, *B.* 24, 2623). In quantitativer Ausbeute bei gelindem Kochen von 6-Amino-chinolin mit Glycerin, Arsensäure und konz. Schwefelsäure (KAU., RA., *B.* 42, 2613). — Nadeln mit 4(?)H_2O (aus Wasser oder verd. Alkohol) (SK., V.). Krystallisiert wasserfrei aus Ligroin in Nadeln (KAU., RA.). F: 173° (SK., V.), 177° (KAU., RA.). Beginnt bei 100° zu sublimieren (KAU., RA.). Destilliert in völlig reinem Zustand unzersetzt (SK., V.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, leicht in Wasser und Benzol, schwer in Ligroin und Äther (KAU., RA.; SK., V.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat-Lösung (SK., V.) sowie mit Chromtrioxyd in Schwefelsäure oder Eisessig Dipyridyl-(3.3')-dicarbonsäure-(2.2') (Syst. No. 3672) (KAU., RA.). Gibt bei der Einw. von Ferrichlorid in alkoh. Lösung eine rotgelbe Färbung (SK., V.), in siedender wäßriger Lösung einen gelben Niederschlag (KAU., RA.). Beim Behandeln mit Quecksilberchlorid-Lösung bildet sich eine Quecksilberverbindung vom Schmelzpunkt 182—185° (KAU., RA.). — Salze: SK., V. — $C_{12}H_8N_2+4Br$. *B.* Aus p-Phenanthrolin-hydrochlorid und Bromwasser (SK., V.). Orangegelbe Prismen. Wird beim Aufbewahren an der Luft unter Abgabe von Brom braunrot. — $C_{12}H_8N_2+2I$. *B.* Aus p-Phenanthrolin-hydrochlorid und Jod-Kaliumjodid-Lösung (SK., V.). Mikrokrystallinischer, schwärzlichgrüner Niederschlag. Die ammoniakalische Lösung zeigt bei wiederholtem Erhitzen und Abkühlen charakteristische Färbungen. — $C_{12}H_8N_2+HCl+2H_2O$. Blättchen (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol. — $C_{12}H_8N_2+2HCl$. Nadeln oder monoklin-prismatische (BŘEZINA, *M.* 4, 574; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 802) Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in konz. Salzsäure. — $C_{12}H_8N_2+2HBr$. *B.* Bei längerem Kochen der Verbindung $C_{12}H_8N_2+4Br$ mit Alkohol (SK., V.). Nadeln (aus Wasser). — $C_{12}H_8N_2+2HBr+2Br$. *B.* Beim Erwärmen der Verbindung $C_{12}H_8N_2+4Br$ mit wenig Alkohol (SK., V.). Gelbe Nadeln. — $C_{12}H_8N_2+HI+2I$. *B.* Aus der Verbindung $C_{12}H_8N_2+2I$ durch Einw. von heißem

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Alkohol (SK., V.). Dunkelblaugraue Nadeln. — $C_{12}H_8N_2 + 2HNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Körniger Niederschlag. Leicht löslich in heißem Wasser (KAU., RA.). — $2C_{12}H_8N_2 + H_2Cr_2O_7 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Orangegelbe Nadeln und Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{12}H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$. Orangegelber, krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in siedender Salzsäure. — Pikrat $C_{12}H_8N_2 + C_6H_3O_7N_3 + H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 249—250°; schwer löslich in Benzol, leichter in Alkohol und Wasser (KAU., RA.).

Mono-hydroxymethylat $C_{13}H_{12}ON_2 = NC_{12}H_8N(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid bildet sich beim Aufbewahren von 1.8-Phenanthrolin mit 1 Mol Methyljodid in Methanol (SKRAUP, VORTMANN, *M.* **4**, 577; KAUFMANN, RADOŠEVIĆ, *B.* **42**, 2615). — Das Jodid liefert bei der Oxydation mit Kaliumferricyanid und Kalilauge 1-Methyl-1.8-phenanthrolon-(2) (Syst. No. 3571); dieses bildet sich auch beim Versetzen des Ferricyanids mit Kalilauge (KAU., RA.). — Chlorid. *B.* Beim Behandeln des Jodids mit Silberchlorid (KAU., RA.). Gelbe Nadeln. F: 218—221°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Jodid $C_{13}H_{11}N_2\cdot I + H_2O$. Gelbe Nadeln. F: 257° (Zers.) (KAU., RA.). Leicht löslich in Wasser, die Lösung ist farblos; löslich in Alkohol mit gelber Farbe und grünlicher Fluorescenz (SK., V.; KAU., RA.). Gibt beim Behandeln mit Kalilauge 1.8-Phenanthrolin (SK., V.). — Pikrat $C_{13}H_{11}N_2\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln. F: 235°; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Benzol (KAU., RA.). — Ferricyanid $(C_{13}H_{11}N_2)_3[Fe(CN)_6] + 3H_2O$. *B.* Aus dem Jodid und Kaliumferricyanid in wäßr. Lösung (KAU., RA.). Grünlichgelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich gegen 200°.

Bis-hydroxymethylat $C_{14}H_{16}O_2N_2 = (HO)(CH_3)NC_{12}H_8N(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Dijodid bildet sich beim Erhitzen von 1.8-Phenanthrolin mit überschüssigem Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100—110°, neben 1.8-Phenanthrolin-mono-jodmethylat (SKRAUP, VORTMANN, *M.* **4**, 575) oder beim Erhitzen von 1.8-Phenanthrolin mit 2 Mol Dimethylsulfat auf 140° und Behandeln des (nicht näher beschriebenen) methylschwefelsauren Salzes mit Kaliumjodid in wäßr. Lösung (KAUFMANN, RADOŠEVIĆ, *B.* **42**, 2615). — Das Dijodid liefert bei der Oxydation mit Kaliumferricanid und Alkalilauge 1.8-Dimethyl-2.7-dioxo-1.2.7.8-tetrahydro-1.8-phenanthrolin (KAU., RA.). — Dichlorid $C_{14}H_{14}N_2Cl_2 + H_2O$. Braungelbe Spieße. F: 218—220°; löslich in Wasser und Alkohol (KAU., RA.). — Dijodid $C_{14}H_{14}N_2I_2 + H_2O$. Gelbgrüne Blättchen und braunrote Tafeln und Prismen. Rhombisch bipyramidal (BŘEZINA, *M.* **4**, 576; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 803). F: 265° (Zers.) (KAU., RA.). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (SK., V.). — Dipikrat $C_{14}H_{14}N_2[O\cdot C_6H_2(NO_2)_3]_2$. Braune Nadeln mit $1C_2H_5\cdot OH$. F: 233—237°; sehr schwer löslich in Benzol, schwer in Alkohol, leichter in Wasser (KAU., RA.).

2. Stammkerne $C_{13}H_{10}N_2$.

1. ***Diphenyldiazomethan*** $C_{13}H_{10}N_2 = (C_6H_5)_2C\!<\!\overset{N}{\underset{N}{\|}}$. Vgl. hierzu Bis-diphenylmethylen-tetrazon, Bd. VII, S. 418.

2. ***3-Phenyl-indazol*** $C_{13}H_{10}N_2 = C_6H_4\!<\!\frac{C(C_6H_5)}{NH}\!\!>\!N$ bezw. $C_6H_4\!\lessdot\!\frac{C(C_6H_5)}{N}\!\!>\!NH$. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, HÜTTENES, *B.* **55** [1922], 1112; v. AU., SCHAUM, *B.* **62** [1929], 1672. — *B.* In geringer Menge beim Diazotieren von 2-Amino-benzophenon mit Natriumnitrit und Salzsäure und Eintragen der Diazoniumsalz-Lösung in Natriumsulfit-Lösung, neben 2-Oxy-3-phenyl-indazol (AUWERS, *B.* **29**, 1265, 1269). Aus 2-Oxy-3-phenyl-indazol (S. 230) durch Reduktion mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung oder mit Stannochlorid in Alkohol und konz. Salzsäure (AU.). — Existiert in 2 Formen: α-Form. Nadeln (aus Ligroin). F: 107° bis 108°; geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in die β-Form über (AU.; vgl. v. AU., HÜ.). β-Form. Prismen (aus Ligroin). F: 115—116°; geht beim Erhitzen auf höhere Temperatur wieder in die α-Form über (AU.; vgl. v. AU., HÜ.). Jede der beiden Formen läßt sich durch Lösen und Impfen mit einem Krystall der anderen Form in diese überführen (AU.; vgl. v. AU., HÜ.). Destilliert unter geringer Zersetzung (AU.). Sehr leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; unlöslich in kalten verdünnten Säuren und Alkalilaugen (AU.). — Gibt ein gelbes, zersetzliches Nitrosoderivat (AU.). — $C_{13}H_{10}N_2 + HCl$. Krystalle (aus verd. Salzsäure). Geht durch Einw. von Wasser oder Soda-Lösung in die α-Form des 3-Phenyl-indazols über (AU.). — Pikrat $C_{13}H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Dunkelgelbe Rhomben. Verwittert an der Luft (AU.).

2-[2-Benzoyl-phenyl]-3-phenyl-indazol, 2-[3-Phenyl-indazyl-(2)]-benzophenon $C_{26}H_{18}ON_2 = C_6H_4\!\lessdot\!\frac{C(C_6H_5)}{N}\!\!>\!N\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Man reduziert o-Azobenzophenon (Bd. XVI, S. 212) mit Ammoniumsulfid in siedender alkoholischer Lösung und behandelt

das Reaktionsprodukt mit Quecksilberoxyd und Alkohol (CARRÉ, C. r. 148, 493; Bl. [4] 5, 285; A. ch. [8] 19, 221). — Krystalle (aus Alkohol). F: 134—135°. Ziemlich leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Regeneriert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig o-Azobenzophenon.

1(?)-Acetyl-3-phenyl-indazol $C_{15}H_{12}ON_2 = C_6H_4<\substack{C(C_6H_5)\\N(CO\cdot CH_3)}>N$ (?). Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, ERNECKE, WOLTER, A. 478 [1930], 155. — B. Beim Eindunsten einer kalten Lösung der α- oder β-Form des 3-Phenyl-indazols in Essigsäureanhydrid im Vakuum (AUWERS, B. 29, 1271). — Nadeln (aus Ligroin). F: 69—79° (AU.). Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; unlöslich in Säuren (AU.). — Zerfällt bei längerem Erwärmen mit Alkalilaugen auf dem Wasserbad in Essigsäure und die α-Form des 3-Phenyl-indazols (AU.).

Eine früher von AUWERS, MEYENBURG, B. 24, 2383; AU., B. 29, 1263 als 1-Acetyl-3-phenyl-indazol beschriebene Verbindung wird jetzt als 7-Methyl-3-phenyl-4.5-benzo-[hept-1.2.6-oxdiazin] (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 4496) formuliert.

$C_6H_4<\substack{C(C_6H_5):N\\N:C(CH_3)}>O$

2-Oxy-3-phenyl-indazol $C_{13}H_{10}ON_2 = C_6H_4<\substack{C(C_6H_5)\\N}>N\cdot OH$. B. Neben wenig 3-Phenyl-indazol beim Diazotieren von 2-Amino-benzophenon mit Natriumnitrit und Salzsäure und Eintragen der Diazoniumsalz-Lösung in Natriumsulfit-Lösung (AUWERS, B. 29, 1265). — Tafeln und Spieße (aus Wasser), Prismen (aus Benzol). F: 125—126° (AU.). 1 g Substanz löst sich in ca. 200 Tln. heißem Wasser; unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Ligroin und Benzol (AU.). — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Benzophenon und Stickstoff (AU.). Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung oder mit Stannochlorid in Alkohol und konz. Salzsäure 3-Phenyl-indazol (AU.). Beim Kochen mit Soda-Lösung oder Natronlauge erhält man Benzophenon und 2-Phenyl-3-oxy-indazol (Syst. No. 3567) (AU.; vgl. v. AUWERS, HÜTTENES, B. 55 [1922], 1119).

3. ***N.N'-Benzenyl-o-phenylendiamin, 2-Phenyl-benzimidazol*** $C_{13}H_{10}N_2 = C_6H_4<\substack{N\\NH}>C\cdot C_6H_5$. B. Bei schwachem Erwärmen von Benzoesäure-[2-nitro-anilid] (Bd. XII, S. 692) mit Zinn und konz. Salzsäure (HÜBNER, A. 208, 303). Beim Erhitzen von o-Phenylendiamin mit Benzoesäure auf 180° (WALTHER, v. PULAWSKI, J. pr. [2] 59, 251). Aus o-Phenylendiamin-hydrochlorid beim Erhitzen mit Benzoin (JAPP, MELDRUM, Soc. 75, 1043) oder mit Thiobenzoesäureamid auf 240—250° (PAWLEWSKI, C. 1903 II, 204). Aus N-Benzal-o-phenylendiamin bei längerem Erhitzen auf 100°, beim Kochen mit Alkohol oder Äther an der Luft sowie beim Erwärmen mit Mineralsäuren (HINSBERG, KOLLER, B. 29, 1498). Aus N.N'-Dibenzoyl-o-phenylendiamin beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (BAMBERGER, BERLÉ, A. 273, 347) oder beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200° (WALTHER, v. PULAWSKI, J. pr. [2] 59, 251). Beim Erhitzen von 2-Amino-benzophenon mit Hydroxylaminhydrochlorid in Alkohol im Rohr auf 130—140° (AUWERS, v. MEYENBURG, B. 24, 2386). Aus Benzaldehyd-[2-amino-phenylhydrazon] beim Erwärmen mit 2%iger Salzsäure oder beim Kochen mit Eisessig (FRANZEN, B. 40, 911). Neben anderen Produkten beim Kochen des Hydrochlorids der Verbindung $C_6H_4<\substack{N:C(C_6H_5)\\N:C(CH_3)}>CH_2$ (S. 262) in wäßr. Lösung (THIELE, STEIMMIG, B. 40, 956). — Tafeln (aus Eisessig), Nadeln (aus Wasser). F: 280° (HÜ., A. 208, 305), 285° (J., MEL.), 287—288° (F.), 291° (AU., v. MEY.). Schwer löslich in Benzol, Chloroform und Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, leicht in Eisessig (HÜ., A. 208, 304). — Verändert sich nicht beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 260° (HÜ., A. 208, 307). Beim Behandeln mit Benzoylchlorid und kalter verdünnter Natronlauge erhält man N.N'-Dibenzoyl-o-phenylendiamin (BA., BE.). Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Jodcyan und Benzol im Rohr auf ca. 100° 1-Cyan-2-phenyl-benzimidazol (S. 232) und die Jod-Jodwasserstoff-Verbindung des 2-Phenyl-benzimidazols $C_{13}H_{10}N_2 + HI + 2I$ (HOWE, Am. 5, 415). — $C_{13}H_{10}N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 303° (FR.). Leicht löslich in Wasser (HÜ., A. 208, 305). — $C_{13}H_{10}N_2 + HI + H_2O$. Hellgelbe Nadeln (HÜ., A. 208, 306). — $C_{13}H_{10}N_2 + HI + 2I$. B. Aus 2-Phenyl-benzimidazol beim Erhitzen mit Jod und Alkohol (HÜ., A. 210, 347) oder mit überschüssigem Jodcyan und Benzol im Rohr auf ca. 100°, neben 1-Cyan-2-phenyl-benzimidazol (HOWE, Am. 5, 415). Jodähnliche Blättchen. Zersetzt sich bei 230—235° (HÜ., A. 210, 347). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Eisessig, unlöslich in Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Äther und Wasser (HÜ., A. 210, 347). Gibt beim Kochen mit Wasser das Hydrojodid (HÜ., A. 208, 306). — $C_{13}H_{10}N_2 + HNO_3$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (HÜ., A. 208, 307). — $2C_{13}H_{10}N_2 + H_2SO_4 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (HÜ., A. 208, 306; AU., v. MEY.). — $2C_{13}H_{10}N_2$

$+ 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln. Gibt bei 150° $2H_2O$ ab (BA., BE.). — Schwer löslich in kaltem Wasser. — Oxalat. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser (HÜ., *A.* **208**, 307).

1-Methyl-2-phenyl-benzimidazol $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_4{<}{}^{N}_{N(CH_3)}{>}C\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N-Methyl-o-phenylendiamin und Benzaldehyd bei Gegenwart von etwas Alkohol auf dem Wasserbad (O. FISCHER, *B.* **25**, 2842). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 170—171°.

1.3-Dimethyl-2-phenyl-benzimidazoliumhydroxyd bezw. **1.3-Dimethyl-2-oxy-2-phenyl-benzimidazolin** $C_{15}H_{16}ON_2$, Formel I bezw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I (vgl. O. FISCHER, *B.* **34**, 937; F., RIGAUD,

I. $C_6H_4{<}{}^{N(CH_3)(OH)}_{N(CH_3)}{>}C\cdot C_6H_5$ II. $C_6H_4{<}{}^{N(CH_3)}_{N(CH_3)}{>}C(C_6H_5)\cdot OH$

B. **34**, 4203; *B.* **35**, 1258). — *B.* Das Jodid bildet sich beim Erhitzen von 2-Phenyl-benzimidazol mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 110—120° (O. FISCHER, RÖMER, *J. pr.* [2] **73**, 432). Das Perjodid entsteht beim Erhitzen von 2-Phenyl-benzimidazol mit Methyljodid im Rohr auf 180° (HÜBNER, *A.* **210**, 355). Die freie Base erhält man aus dem Jodid durch Einw. von siedender Kalilauge (HÜ.; F., RÖ.). — Prismen (aus Benzol-Ligroin). F: 159° (F., RÖ.), 152° (HÜ.). Die Lösungen schmecken bitter (HÜ.); unlöslich in heißem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol (HÜ.), ziemlich leicht in Benzol und Ligroin (F., RÖ.). Schwer löslich in Kalilauge (HÜ.). — Beim Kochen mit alkoholisch-wäßriger Kalilauge bildet sich N.N'-Dimethyl-o-phenylendiamin (F., RÖ.). — Chlorid $C_{15}H_{15}N_2\cdot Cl + H_2O$. Tafeln. Verwittert an der Luft; leicht löslich in Wasser (HÜ.). — Jodid $C_{15}H_{15}N_2\cdot I$. Nadeln (aus Wasser). F: 280° (HÜ.), 278—279° (F., RÖ.). Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol und siedendem Wasser (HÜ.). — Perjodid $C_{15}H_{15}N_2\cdot I + 2I$. Rotbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 140—141° (HÜ.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol, sehr leicht in siedendem Eisessig. — Nitrat $C_{15}H_{15}N_2\cdot NO_3$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (HÜ.). — Sulfat $C_{15}H_{15}N_2\cdot O\cdot SO_3H + H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (HÜ.). — $2C_{15}H_{15}N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser (HÜ.). — Pikrat. Krystalle (aus Alkohol). F: 157—158° (F., RÖ.).

1-Äthyl-2-phenyl-benzimidazol $C_{15}H_{14}N_2 = C_6H_4{<}{}^{N}_{N(C_2H_5)}{>}C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Phenyl-benzimidazol mit Äthyljodid im Rohr auf 180° (HÜBNER, *B.* **9**, 776). Beim Erhitzen von 1.3-Diäthyl-2-phenyl-benzimidazoliumchlorid über 200° (HOWE, *Am.* **5**, 421). — Krystalle. F: 80—81° (HO.). Sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln außer in Wasser und Petroläther (HO.). Die Salze werden beim Kochen mit verd. Säuren unter Bildung der entsprechenden Salze des 2-Phenyl-benzimidazols zersetzt (HO.). — $C_{15}H_{14}N_2 + HCl + 3H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (HO.). — $C_{15}H_{14}N_2 + HNO_3 + H_2O$. Nadeln. F: 155° (HO.). — $2C_{15}H_{14}N_2 + H_2SO_4$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (HÜ.). — $2C_{15}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Benzol, Petroläther, Äther und Chloroform, schwer löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aceton (HO.).

1.3-Diäthyl-2-phenyl-benzimidazoliumhydroxyd bezw. **1.3-Diäthyl-2-oxy-2-phenyl-benzimidazolin** $C_{17}H_{20}ON_2$, Formel III bezw. IV. Die Konstitution der Base entspricht der Formel IV, die der Salze der Formel III (vgl. O. FISCHER, RIGAUD, *B.* **34**, 4203;

III. $C_6H_4{<}{}^{N(C_2H_5)(OH)}_{N(C_2H_5)}{>}C\cdot C_6H_5$ IV. $C_6H_4{<}{}^{N(C_2H_5)}_{N(C_2H_5)}{>}C(C_6H_5)\cdot OH$

B. **35**, 1258). — *B.* Das Jodid bildet sich beim Erhitzen von 2-Phenyl-benzimidazol mit Äthyljodid im Rohr auf 120° (HOWE, *Am.* **5**, 419). Das Perjodid entsteht beim Erhitzen von 2-Phenyl-benzimidazol mit Äthyljodid im Rohr auf 200—210° (HÜBNER, *A.* **210**, 358). Die freie Base bildet sich beim Erhitzen des Jodids mit Kalilauge (HÜ.; HO.). — Prismen (aus Alkohol). F: 132° (HÜ.), 136° (HO.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht in kaltem Alkohol, Äther und Aceton, sehr leicht in Benzol und Chloroform; unlöslich in Alkalilaugen, leicht löslich in verd. Säuren (HO.). — Chlorid $C_{17}H_{19}N_2\cdot Cl + 2H_2O$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in konz. Salzsäure (HÜ.; HO.). — Jodid $C_{17}H_{19}N_2\cdot I + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser (HO.). — $C_{17}H_{19}N_2\cdot I + 2I$. Dunkelbraunrote Tafeln und Nadeln (aus Alkohol + Chloroform), Nadeln (aus Alkohol). F: 154—155° (HÜ.). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig (HÜ.). — Sulfat $C_{17}H_{19}N_2\cdot O\cdot SO_3H + H_2O$. Tafeln (HÜ.). — $2C_{17}H_{19}N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle (HÜ.; HO.).

1-Isoamyl-2-phenyl-benzimidazol $C_{18}H_{20}N_2 = C_6H_4{<}{}^{N}_{N(C_5H_{11})}{>}C\cdot C_6H_5$. *B.* Neben 1.3-Diisoamyl-2-phenyl-benzimidazoliumperjodid beim Erhitzen von 2-Phenyl-benzimidazol mit Isoamyljodid im Rohr auf 160—180° (HÜBNER, *A.* **210**, 349). — Tafeln (aus Alkohol).

— $C_{18}H_{20}N_2 + HCl$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $C_{18}H_{20}N_2 + HI$. Hellgelbe Nadeln. Schmeckt sehr bitter. Leicht löslich in heißem Wasser. — $C_{18}H_{20}N_2 + H_2SO_4 + 2H_2O$. Nadeln.

1.3-Diisoamyl-2-phenyl-benzimidazoliumhydroxyd bezw. **1.3-Diisoamyl-2-oxy-2-phenyl-benzimidazolin** $C_{23}H_{32}ON_2$, Formel I bezw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. — *B.* Das Jodid bildet sich beim Erhitzen

I. $C_6H_4{<}{}^{N(C_5H_{11})(OH)}_{N(C_5H_{11})}{\geqslant}C\cdot C_6H_5$ II. $C_6H_4{<}{}^{N(C_5H_{11})}_{N(C_5H_{11})}{>}C(C_6H_5)\cdot OH$

von 2-Phenyl-benzimidazol mit Isoamyljodid im Rohr auf 160—165° und Kochen des entstandenen Perjodids mit wäßrig-alkoholischem Bleihydroxyd (HÜBNER, *A.* **210**, 363). Man erhält die freie Base beim Behandeln der Salze mit Natronlauge (Hü.). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 80—81°, nach dem Abkühlen bei 91—92° und nach erneutem Erstarren wieder bei 80—81°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. Sehr leicht löslich in Benzol, Äther, Chloroform und Ligroin, unlöslich in Wasser und Alkalilaugen. — $C_{23}H_{31}N_2\cdot Cl + HCl$. Krystallisiert mit 1 oder $3H_2O$. — Jodid $C_{23}H_{31}N_2\cdot I$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). — $C_{23}H_{31}N_2\cdot I + 2I$. Krystalle (aus Alkohol). F: 111—112°. Unlöslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Äther, leicht in siedendem Eisessig, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol. — $C_{23}H_{31}N_2\cdot NO_3 + HNO_3$. Nadeln. F: 90°. Löslich in Wasser. — $2C_{23}H_{31}N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Blaßorangegelber, krystallinischer Niederschlag.

1.2-Diphenyl-benzimidazol $C_{19}H_{14}N_2 = C_6H_4{<}{}^{N}_{N(C_6H_5)}{\geqslant}C\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. WOLFF, *A.* **394** [1912], 67 Anm. — *B.* Aus 2-Amino-diphenylamin und 2 Mol Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (BIEHRINGER, BUSCH, *B.* **35**, 1970). — Krystalle (aus Methanol), die sich am Licht rot färben. F: 112° (BIE., BU.). Leicht löslich in Methanol, Alkohol, Aceton und Chloroform, löslich in Äther und Ligroin (BIE., BU.).

1-Benzyl-2-phenyl-benzimidazol $C_{20}H_{16}N_2 = C_6H_4{<}{}^{N}_{N(CH_2\cdot C_6H_5)}{\geqslant}C\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1 Mol o-Phenylendiaminhydrochlorid und 2 Mol Benzaldehyd in Wasser (LADENBURG, ENGELBRECHT, *B.* **11**, 1653). Aus N.N'-Dibenzal-o-phenylendiamin beim Aufbewahren in alkoh. Lösung wie auch bei längerem Erhitzen über den Schmelzpunkt oder mit verd. Salzsäure (HINSBERG, KOLLER, *B.* **29**, 1499). — Prismen (aus Alkohol). F: 133—134° (L., E.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol; schwer löslich in Alkalilauge (L., E.). — $C_{20}H_{16}N_2 + HCl$. Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser (L., E.). — $C_{20}H_{16}N_2 + HNO_3$. Prismen (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (L., E.). — $C_{20}H_{16}N_2 + H_2SO_4$. Blättchen (aus Wasser bei Gegenwart von etwas Alkohol und verd. Schwefelsäure) (L., E.). — $2C_{20}H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln (aus alkoholisch-wäßriger Salzsäure) (L., E.).

3-Methyl-1-benzyl-2-phenyl-benzimidazoliumhydroxyd $C_{21}H_{20}ON_2 = C_6H_4{<}{}^{N(CH_3)(OH)}_{N(CH_2\cdot C_6H_5)}{>}C\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_4{<}{}^{N(CH_3)}_{N(CH_2\cdot C_6H_5)(OH)}{\geqslant}C\cdot C_6H_5$. — Jodid $C_{21}H_{19}N_2\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Benzyl-2-phenyl-benzimidazol mit Methyljodid im Rohr auf 100—120° (LADENBURG, ENGELBRECHT, *B.* **11**, 1654). Stark lichtbrechende Prismen.

3-Äthyl-1-benzyl-2-phenyl-benzimidazoliumhydroxyd $C_{22}H_{22}ON_2 = C_6H_4{<}{}^{N(C_2H_5)(OH)}_{N(CH_2\cdot C_6H_5)}{>}C\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_4{<}{}^{N(C_2H_5)}_{N(CH_2\cdot C_6H_5)(OH)}{\geqslant}C\cdot C_6H_5$. — Jodid $C_{22}H_{21}N_2\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Benzyl-2-phenyl-benzimidazol mit Äthyljodid im Rohr auf 100° bis 120° (LADENBURG, ENGELBRECHT, *B.* **11**, 1654). Prismen (aus Wasser). F: 211—213°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser.

1-Cyan-2-phenyl-benzimidazol $C_{14}H_9N_3 = C_6H_4{<}{}^{N}_{N(CN)}{\geqslant}C\cdot C_6H_5$. *B.* Neben der Jod-Jodwasserstoff-Verbindung des 2-Phenyl-benzimidazols $C_{13}H_{10}N_2 + HI + 2I$ beim Erhitzen von 2-Phenyl-benzimidazol mit überschüssigem Jodcyan und Benzol im Rohr auf ca. 100° (HOWE, *Am.* **5**, 415). — Gelbe Tafeln (aus Petroläther). F: 105,5° (korr.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton und Eisessig, leicht in Alkohol und Benzol, sehr schwer in kaltem Petroläther, unlöslich in Wasser. Ist mit Wasserdampf langsam flüchtig. Gibt beim Behandeln mit Natriumamalgam und Wasser oder beim Kochen mit Kalilauge 2-Phenylbenzimidazol.

5 (bezw. 6)-Chlor-2-phenyl-benzimidazol $C_{13}H_9N_2Cl$, Formel III bezw. IV. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Dibenzoyl-4-chlor-phenylendiamin-(1.2) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 160° (O. FISCHER, LIMMER,

III. [Cl-Benzolring mit $-N{=}$ und $-NH-$] $\geqslant C\cdot C_6H_5$ IV. [Cl-Benzolring mit $-NH-$ und $-N{=}$] $\geqslant C\cdot C_6H_5$

J. pr. [2] **74**, 67). — Blättchen (aus Alkohol). F: 210°. Leicht löslich in Alkohol, heißem Äther und Chloroform, schwer in Wasser und Ligroin; ziemlich löslich in heißen Alkalilaugen. — Gibt beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,5) 5(bezw. 6)-Chlor-x-nitro-2-phenylbenzimidazol (S. 236).

1.3-Dimethyl-5-chlor-2-phenyl-benzimidazoliumhydroxyd bezw. **1.3-Dimethyl-5-chlor-2-oxy-2-phenyl-benzimidazolin** $C_{15}H_{15}ON_2Cl$, Formel I bezw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. — *B.* Das Jodid bildet

I. $C_6H_3Cl{<}{\small\begin{matrix}N(CH_3)(OH)\\N(CH_3)\end{matrix}}{\geq}C\cdot C_6H_5$ II. $C_6H_3Cl{<}{\small\begin{matrix}N(CH_3)\\N(CH_3)\end{matrix}}{>}C(C_6H_5)\cdot OH$

sich beim Erhitzen von 5(bezw. 6)-Chlor-2-phenyl-benzimidazol mit Methyljodid und Methanol unter Druck (O. Fischer, Limmer, *J. pr.* [2] **74**, 67). Die freie Base entsteht beim Kochen des Jodids mit wäßriger oder alkoholischer Kalilauge (F., L.). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 140°. Schwer löslich in Wasser. Ist beständig gegen Alkalilaugen. — Jodid $C_{15}H_{14}ClN_2\cdot I$. Blättchen (aus Wasser). F: 263°.

1-Benzyl-5(oder 6)-chlor-2-phenyl-benzimidazol $C_{20}H_{15}N_2Cl$, Formel III oder IV. *B.* Aus N.N'-Dibenzal-4-chlor-phenylendiamin-(1.2) (Bd. XIII, S. 26) bei längerem Erhitzen

III. $Cl\cdot C_6H_3{<}{\small\begin{matrix}N\\N(CH_2\cdot C_6H_5)\end{matrix}}{>}C\cdot C_6H_5$ IV. $Cl\cdot C_6H_3{<}{\small\begin{matrix}N(CH_2\cdot C_6H_5)\\N\end{matrix}}{>}C\cdot C_6H_5$

über den Schmelzpunkt oder beim Kochen mit Säuren (O. Fischer, Limmer, *J. pr.* [2] **74**, 58). — Nadeln (aus Alkohol). Verflüchtigt sich gegen 225°.

5(bezw. 6)-Brom-2-phenyl-benzimidazol $C_{13}H_9N_2Br$, Formel V bezw. VI.

V. $Br\cdot C_6H_3{<}{\small\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}}{>}C\cdot C_6H_5$ VI. $Br\cdot C_6H_3{<}{\small\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}}{>}C\cdot C_6H_5$

B. Beim Behandeln von Benzoesäure-[4-brom-2-nitro-anilid] (Bd. XII, S. 737) mit Zinn und Salzsäure (Hübner, Meinecke, *B.* **8**, 565; Hü., Johnson, *B.* **10**, 1710). — Nadeln. F: 200° (Hü., J.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (Hü., M.). — Ist beständig gegen siedende Kalilauge, konz. Salzsäure oder Benzoylchlorid (Hü., M.). — $C_{13}H_9N_2Br+HCl$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser (Hü., M.). — $C_{13}H_9N_2Br+HNO_3$. Flocken. Schwer löslich in Wasser (Hü., M.). — $C_{13}H_9N_2Br+H_2SO_4$. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser (Hü., M.).

5 (bezw. 6)-Nitro-2-phenyl-benzimidazol $C_{13}H_9O_2N_3$, Formel VII bezw. VIII. Zur Konstitution

VII. $O_2N\cdot C_6H_3{<}{\small\begin{matrix}N\\NH\end{matrix}}{>}C\cdot C_6H_5$ VIII. $O_2N\cdot C_6H_3{<}{\small\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}}{>}C\cdot C_6H_5$

vgl. O. Fischer, Limmer, *J. pr.* [2] **74**, 70. — *B.* Aus 4-Nitro-phenylendiamin-(1.2)-hydrochlorid und Benzaldehyd in Alkohol auf dem Wasserbad, neben 1-Benzyl-5(oder 6)-nitro-2-phenyl-benzimidazol (Pinnow, Wiskott, *B.* **32**, 900). Beim Behandeln von 2-Phenylbenzimidazol mit rauchender Salpetersäure (Hübner, *A.* **208**, 308). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol oder Essigester). F: 196° (Hü.), 203° (P., W.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, Eisessig und Essigester, unlöslich in Wasser und Ligroin (P., W.).

1-Methyl-5-nitro-2-phenyl-benzimidazol $C_{14}H_{11}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-2-amino-methylanilin (Bd. XIII, S. 29) mit Benzoylchlorid auf 220° (Muttelet, *Bl.* [3] **17**, 869). — Krystalle. F: 140° (Zers.).

$O_2N\cdot C_6H_3{<}{\small\begin{matrix}N\\N(CH_3)\end{matrix}}{>}C\cdot C_6H_5$

1.3-Dimethyl-5-nitro-2-phenyl-benzimidazoliumhydroxyd bezw. **1.3-Dimethyl-5-nitro-2-oxy-2-phenyl-benzimidazolin** $C_{15}H_{15}O_3N_3$, Formel IX bezw. X. Die Konstitution der Base entspricht der Formel X, die der Salze der Formel IX. — *B.* Das Jodid bildet sich

IX. $O_2N\cdot C_6H_3{<}{\small\begin{matrix}N(CH_3)(OH)\\N(CH_3)\end{matrix}}{\geq}C\cdot C_6H_5$ X. $O_2N\cdot C_6H_3{<}{\small\begin{matrix}N(CH_3)\\N(CH_3)\end{matrix}}{>}C(C_6H_5)\cdot OH$

beim Erhitzen von 5(bezw. 6)-Nitro-2-phenyl-benzimidazol mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 110° (O. Fischer, Limmer, *J. pr.* [2] **74**, 70). Die freie Base erhält man beim Behandeln des Jodids mit alkoh. Kalilauge (F., L.). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 192°. — Beim Kochen der freien Base oder des Jodids mit alkoh. Kalilauge entstehen N.N'-Dimethyl-4-nitro-phenylendiamin-(1.2) und Benzoesäure. — Jodid $C_{15}H_{14}O_2N_3\cdot I$. Nadeln (aus Wasser). F: 249°.

5-Nitro-1.2-diphenyl-benzimidazol $C_{19}H_{13}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-2-amino-diphenylamin beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf ca. 215° (Muttelet, *Bl.* [3] **17**, 867) oder mit Benzoesäureanhydrid auf 180° (v. Walther, Kessler, *J. pr.* [2] **74**, 245). Beim Erhitzen von 4-Nitro-2-benzamino-diphenylamin mit konz. Salzsäure im Rohr auf ca. 150° oder mit einem Gemisch von verd. Schwefelsäure und konz. Salzsäure auf 100°

$O_2N\cdot C_6H_3{<}{\small\begin{matrix}N\\N(C_6H_5)\end{matrix}}{>}C\cdot C_6H_5$

(v. W., K.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 181° (M.), 181—182° (v. W., K.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (M.) oder mit Zinkstaub und Salzsäure bei Gegenwart von etwas Alkohol (v. W., K.) 5-Amino-1.2-diphenyl-benzimidazol (Syst. No. 3719). Liefert beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure 5.x-Dinitro-1.2-diphenyl-benzimidazol (M.). — $C_{19}H_{13}O_2N_3 + HCl$. Nadeln (aus Eisessig). F: 236° (v. W., K.).

5.x-Dinitro-1.2-diphenyl-benzimidazol $C_{19}H_{12}O_4N_4 = (O_2N)_2C_{19}H_{12}N_2$. *B.* Aus 5-Nitro-1.2-diphenyl-benzimidazol und rauchender Salpetersäure (MUTTELET, *Bl.* [3] 17, 872). — Schuppen (aus Alkohol). F: 220°.

3-Methyl-5-nitro-1.2-diphenyl-benzimidazoliumhydroxyd $C_{20}H_{17}O_3N_3$, Formel I bezw. II. — Jodid $C_{20}H_{16}O_2N_3 \cdot I$. *B.* Durch Einw. von Methyljodid auf 5-Nitro-1.2-diphenyl-benzimidazol (v. WALTHER, KESSLER, *J. pr.* [2] 74, 246). Gelbe Nadeln (aus Methanol). F: 260° (Zers.). Sehr schwer löslich in Benzol und Alkohol. Liefert beim Erhitzen mit methylalkoholischer Kalilauge N^2-Methyl-N^1-phenyl-4-nitro-phenylendiamin-(1.2).

I. $O_2N \cdot C_6H_3 <^{N(CH_3)(OH)}_{N(C_6H_5)}> C \cdot C_6H_5$ II. $O_2N \cdot C_6H_3 <^{N(CH_3)}_{N(C_6H_5)(OH)}> C \cdot C_6H_5$

1-o-Tolyl-5-nitro-2-phenyl-benzimidazol $C_{20}H_{15}O_2N_3$, Formel III. *B.* Beim Erhitzen von 4'-Nitro-2'-amino-2-methyl-diphenylamin mit Benzoylchlorid auf ca. 220° (MUTTELET, *Bl.* [3] 17, 869). — Krystalle. F: 172—173°.

III. $O_2N \cdot C_6H_3 <^{N}_{N(C_6H_4 \cdot CH_3)}> C \cdot C_6H_5$

1-p-Tolyl-5-nitro-2-phenyl-benzimidazol $C_{20}H_{15}O_2N_3$, Formel III im vorangehenden Artikel. *B.* Analog dem 1-o-Tolyl-5-nitro-2-phenyl-benzimidazol (s. o.) (MUTTELET, *Bl.* [3] 17, 869). — Nadeln. F: 177—178°. Gibt bei der Einw. von rauchender Salpetersäure 5.x-Dinitro-1-p-tolyl-2-phenyl-benzimidazol (s. u.).

5.x-Dinitro-1-p-tolyl-2-phenyl-benzimidazol $C_{20}H_{14}O_4N_4 = (O_2N)_2C_{20}H_{14}N_2$. *B.* Aus 1-p-Tolyl-5-nitro-2-phenyl-benzimidazol und rauchender Salpetersäure (MUTTELET, *Bl.* [3] 17, 872). — Nadeln (aus Alkohol). F: 192°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 5.x-Diamino-1-p-tolyl-2-phenyl-benzimidazol (s. u.).

5.x-Diamino-1-p-tolyl-2-phenyl-benzimidazol $C_{20}H_{18}N_4 = (H_2N)_2C_{20}H_{14}N_2$. *B.* Bei der Reduktion von 5.x-Dinitro-1-p-tolyl-2-phenyl-benzimidazol mit Zinn und Salzsäure (MUTTELET, *Bl.* [3] 17, 873). — Rosa Krystalle (aus verd. Alkohol). F: ca. 213°.

1-Benzyl-5 (oder 6)-nitro-2-phenyl-benzimidazol $C_{20}H_{15}O_2N_3$, Formel IV oder V. *B.* Aus 4-Nitro-phenylendiamin-(1.2)-hydrochlorid und Benzaldehyd in Alkohol auf dem Wasserbad, neben 5(bezw. 6)-Nitro-2-phenyl-benzimidazol (PINNOW, WISKOTT, *B.* 32, 900). — Hellgelbe Prismen (aus Benzol). F: 187—188° (unkorr.). Unlöslich in Wasser und Ligroin; in den meisten übrigen Lösungsmitteln schwer löslich in der Kälte, leicht in der Hitze.

IV. $O_2N \cdot C_6H_3 <^{N}_{N(CH_2 \cdot C_6H_5)}> C \cdot C_6H_5$ V. $O_2N \cdot C_6H_3 <^{N(CH_2 \cdot C_6H_5)}_{N}> C \cdot C_6H_5$

1-α-Naphthyl-5-nitro-2-phenyl-benzimidazol $C_{23}H_{15}O_2N_3$, Formel VI. *B.* Beim Erhitzen von N^1-α-Naphthyl-4-nitro-phenylendiamin-(1.2) mit Benzoylchlorid auf ca. 220° (MUTTELET, *Bl.* [3] 17, 869). — Krystalle. F: 171—173°.

VI. $O_2N \cdot C_6H_3 <^{N}_{N(C_{10}H_7)}> C \cdot C_6H_5$

1-β-Naphthyl-5-nitro-2-phenyl-benzimidazol $C_{23}H_{15}O_2N_3$, Formel VI im vorangehenden Artikel. *B.* Analog dem 1-α-Naphthyl-5-nitro-2-phenyl-benzimidazol (M., *Bl.* [3] 17, 869). — Nadeln. F: 177—178°.

1-[4-Oxy-phenyl]-5-nitro-2-phenyl-benzimidazol $C_{19}H_{13}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-4'-oxy-2-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 499) mit Benzoylchlorid in Xylol auf 120—130° (MARON, D. R. P. 175829; *C.* 1906 II, 1798; *Frdl.* 8, 817). — Krystalle (aus Alkohol). F: 259—260°. Löslich in heißem Alkohol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe, schwer löslich in 40%iger Natronlauge mit hellgelber Farbe. — Beim Erhitzen mit Benzidin und Schwefel auf 220—240° entsteht ein olivgrüner Farbstoff.

$O_2N \cdot C_6H_3 <^{N}_{N(C_6H_4 \cdot OH)}> C \cdot C_6H_5$

2-[2-Nitro-phenyl]-benzimidazol $C_{13}H_9O_2N_3 = C_6H_4 <^{N}_{NH}> C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Bis-[2-nitro-benzoyl]-o-phenylendiamin mit konz. Salzsäure unter Druck auf 185° (WALTHER, v. PULAWSKI, *J. pr.* [2] 59, 261). — Prismen (aus Alkohol) (O. FISCHER, LIMMER, *J. pr.* [2] 74, 71). F: 263° (W., v. P.). Sehr leicht löslich in Eisessig und Alkohol, schwer in heißem Benzol, unlöslich in Wasser und Äther (W., v. P.). — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: ca. 200° (W., v. P.).

1.3-Dimethyl-2-[2-nitro-phenyl]-benzimidazoliumhydroxyd bezw. **1.3-Dimethyl-2-oxy-2-[2-nitro-phenyl]-benzimidazolin** $C_{15}H_{15}O_3N_3$, Formel I bezw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. — *B.* Das Jodid

$$\text{I. } C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)(OH)}{N(CH_3)}{>}C\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \qquad \text{II. } C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)}{N(CH_3)}{>}C(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot OH$$

bildet sich beim Erhitzen von 2-[2-Nitro-phenyl]-benzimidazol mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 120° (O. FISCHER, LIMMER, *J. pr.* [2] **74**, 71). Die freie Base erhält man beim Erwärmen des Jodids mit Kalilauge (F., L.). — Orangefarbene Prismen (aus Alkohol). F: 210°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in Wasser. — Zersetzt sich bei längerem Kochen mit alkoh. Kalilauge. — Jodid $C_{15}H_{14}O_2N_3\cdot I$. Rote, dichroitische Oktaeder. Schmilzt oberhalb 280°.

2-[3-Nitro-phenyl]-benzimidazol $C_{13}H_9O_2N_3 = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NH}{>}C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus o-Phenylendiaminhydrochlorid und 3-Nitro-benzaldehyd in verd. Alkohol bei Gegenwart von etwas Salzsäure bei ca. 40°, neben 1-[3-Nitro-benzyl]-2-[3-nitro-phenyl]-benzimidazol (PINNOW, WISKOTT, *B.* **32**, 905). Aus N.N'-Bis-[3-nitro-benzoyl]-o-phenylendiamin beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° (WALTHER, v. PULAWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 260) oder beim Aufkochen mit 70%iger Schwefelsäure (O. FISCHER, LIMMER, *J. pr.* [2] **74**, 71). — Krystalle (aus verd. Alkohol), Prismen mit $^1/_2$ CH_4O (aus Methanol). F: 204—205° (PI., WI.), 204° (WA., v. PU.). Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Eisessig, sehr schwer in Benzol und Wasser (WA., v. PU.). Unlöslich in Alkalilaugen (PI., WI.). — Pikrat $C_{13}H_9O_2N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 254° (WA., v. PU.).

1.3-Dimethyl-2-[3-nitro-phenyl]-benzimidazoliumhydroxyd bezw. **1.3-Dimethyl-2-oxy-2-[3-nitro-phenyl]-benzimidazolin** $C_{15}H_{15}O_3N_3$, Formel III bezw. IV. Die Konstitution der Base entspricht der Formel IV, die der Salze der Formel III. — *B.* Das Jodid

$$\text{III. } C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)(OH)}{N(CH_3)}{>}C\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \qquad \text{IV. } C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)}{N(CH_3)}{>}C(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot OH$$

entsteht beim Erhitzen von 2-[3-Nitro-phenyl]-benzimidazol mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 120° (O. FISCHER, LIMMER, *J. pr.* [2] **74**, 71). Die freie Base erhält man aus dem Jodid und Alkalilauge (F., L.). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 167°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Jodid $C_{15}H_{14}O_2N_3\cdot I$. Gelbe, hochschmelzende Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Wasser.

1-[3-Nitro-benzyl]-2-[3-nitro-phenyl]-benzimidazol $C_{20}H_{14}O_4N_4 = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)}{>}C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Neben 2-[3-Nitro-phenyl]-benzimidazol aus o-Phenylendiaminhydrochlorid und 3-Nitro-benzaldehyd in verd. Alkohol bei Gegenwart von etwas Salzsäure bei ca. 40° (PINNOW, WISKOTT, *B.* **32**, 905). — Prismen (aus Eisessig und Alkohol). F: 170—171°. Leicht löslich in heißem Aceton, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, schwer in heißem Äther, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in verd. Salzsäure.

2-[4-Nitro-phenyl]-benzimidazol $C_{13}H_9O_2N_3 = C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NH}{>}C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus N-[4-Nitro-benzal]-o-phenylendiamin bei anhaltendem Kochen mit Alkohol oder bei kurzem Erwärmen mit Eisessig (HINSBERG, FUNCKE, *B.* **27**, 2191). Beim Kochen von N.N'-Bis-[4-nitro-benzal]-o-phenylendiamin mit Eisessig, neben 1-[4-Nitro-benzyl]-2-[4-nitro-phenyl]-benzimidazol (H., FU.). Beim Kochen von N-[4-Nitro-benzoyl]-o-phenylendiamin mit konz. Salzsäure (WALTHER, v. PULAWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 262). Aus N.N'-Bis-[4-nitro-benzoyl]-o-phenylendiamin beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck (W., v. P.) oder mit 70%iger Schwefelsäure auf 200° (O. FISCHER, LIMMER, *J. pr.* [2] **74**, 72). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 322° (H., FU.), 210° (FI., L.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwer in Äther, Benzol und Ligroin, sehr schwer in Wasser; schwer löslich in heißen Alkalilaugen (FI., L.). — Pikrat $C_{13}H_9O_2N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 250° (W., v. P.).

1.3-Dimethyl-2-[4-nitro-phenyl]-benzimidazoliumhydroxyd bezw. **1.3-Dimethyl-2-oxy-2-[4-nitro-phenyl]-benzimidazolin** $C_{15}H_{15}O_3N_3$, Formel V bezw. VI. Die Konstitution der Base entspricht der Formel VI, die der Salze der Formel V. — *B.* Das Jodid

$$\text{V. } C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)(OH)}{N(CH_3)}{>}C\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \qquad \text{VI. } C_6H_4{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)}{N(CH_3)}{>}C(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot OH$$

entsteht beim Erhitzen von 2-[4-Nitro-phenyl]-benzimidazol mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 120° (O. FISCHER, LIMMER, *J. pr.* [2] **74**, 73). Die freie Base bildet sich beim Behandeln des Jodids mit Alkalilauge (F., L.). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 140°. — Jodid $C_{15}H_{14}O_2N_3\cdot I$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 270°.

1-Phenyl-2-[4-nitro-phenyl]-benzimidazol $C_{19}H_{13}O_2N_3$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(C_6H_5)}>C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Amino-diphenylamin mit 4-Nitro-benzoylchlorid auf ca. 170—180° (MUTTELET, *A. ch.* [7] 14, 413). — Nadeln (aus Alkohol). F: 174°.

1-p-Tolyl-2-[4-nitro-phenyl]-benzimidazol $C_{20}H_{15}O_2N_3$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(C_6H_4\cdot CH_3)}>C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2'-Amino-4-methyl-diphenylamin mit 4-Nitro-benzoylchlorid auf ca. 200° (MUTTELET, *A. ch.* [7] 14, 415). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 176°.

1-[4-Nitro-benzyl]-2-[4-nitro-phenyl]-benzimidazol $C_{20}H_{14}O_4N_4$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)}>C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Neben 2-[4-Nitro-phenyl]-benzimidazol beim Kochen von N.N'-Bis-[4-nitro-benzal]-o-phenylendiamin mit Eisessig (HINSBERG, FUNCKE, *B.* 27, 2192). — Hellgelbe Platten (aus Nitrobenzol). F: 212,5°. Schwer löslich in Chloroform, Alkohol und Benzol, leicht in Nitrobenzol.

5(bezw. 6)-Chlor-x-nitro-2-phenyl-benzimidazol $C_{13}H_8O_2N_3Cl$ = $O_2N\cdot C_6H_2Cl<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NH}>C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Dibenzoyl-4-chlor-x-nitro-phenylendiamin-(1.2) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 130° (O. FISCHER, LIMMER, *J. pr.* [2] 74, 68). Aus 5(bezw. 6)-Chlor-2-phenyl-benzimidazol und Salpetersäure (D: 1,5) (F., L.). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 255°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser, Ligroin und kaltem Äther.

1.3-Dimethyl-5-chlor-x-nitro-2-phenyl-benzimidazoliumhydroxyd bezw. 1.3-Dimethyl-5-chlor-x-nitro-2-oxy-2-phenyl-benzimidazolin $C_{15}H_{14}O_3N_3Cl$, Formel I bezw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I.

$$\text{I. } O_2N\cdot C_6H_2Cl<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)(OH)}{N(CH_3)}>C\cdot C_6H_5 \qquad \text{II. } O_2N\cdot C_6H_2Cl<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)}{N(CH_3)}>C(C_6H_5)\cdot OH$$

— *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 5(bezw. 6)-Chlor-x-nitro-2-phenyl-benzimidazol mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 110° (O. FISCHER, LIMMER, *J. pr.* [2] 74, 69). Die freie Base erhält man beim Behandeln des Jodids mit warmem Ammoniak oder verd. Alkalilauge (F., L.). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 188°. — Wird durch Kochen mit alkoh. Kalilauge in Benzoesäure und N.N'-Dimethyl-4-chlor-x-nitro-phenylendiamin-(1.2) gespalten. — Jodid $C_{15}H_{13}O_2ClN_3\cdot I$. Nadeln (aus Wasser). F: 265—266°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

1-[4-Nitro-benzyl]-5 (oder 6)-chlor-2-[4-nitro-phenyl]-benzimidazol $C_{20}H_{13}O_4N_4Cl$, Formel III oder IV. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Bis-[4-nitro-benzal]-4-chlor-phenylen-

III. $Cl\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)}>C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ IV. $Cl\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_2\cdot C_6H_4\cdot NO_2)}{N}>C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$

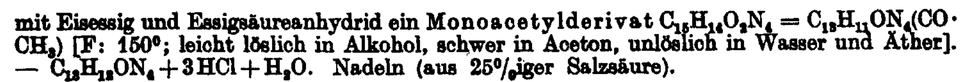
diamin-(1.2) über den Schmelzpunkt (O. FISCHER, LIMMER, *J. pr.* [2] 74, 59). — Gelb. F: ca. 235°.

5 (bezw. 6)-Nitro-2-[3-nitro-phenyl]-benzimidazol $C_{13}H_8O_4N_4$, Formel V bezw. VI. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-phenylendiamin-(1.2)-hydrochlorid mit 3-Nitro-benzaldehyd

V. $O_2N\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NH}>C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ VI. $O_2N\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{N}>C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$

in Alkohol bei Gegenwart von etwas Salzsäure, neben 1-[3-Nitro-benzyl]-5(oder 6)-nitro-2-[3-nitro-phenyl]-benzimidazol (PINNOW, WISKOTT, *B.* 32, 908). — Hellgelbe Nadeln oder Prismen (aus Eisessig). F: 283°. Leicht löslich in heißem Eisessig, Essigester und Aceton, schwer in Äther, Benzol, Chloroform, Ligroin und Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit alkoholisch-wäßrigem Ammoniumsulfid auf 100° und Behandeln des eingedampften Reaktionsprodukts mit Zinn und Salzsäure die Verbindung $C_{13}H_{12}ON_4$ (s. u.). — $KC_{13}H_7O_4N_4$. Dunkelgelbe Krystalle. Zersetzt sich oberhalb 220°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Verbindung $C_{13}H_{12}ON_4$ [Oxydiaminophenylbenzimidazol(?)]. *B.* Beim Erhitzen von 5(bezw. 6)-Nitro-2-[3-nitro-phenyl]-benzimidazol mit alkoholisch-wäßrigem Ammoniumsulfid auf 100° und Behandeln des eingedampften Reaktionsprodukts mit Zinn und Salzsäure (PINNOW, WISKOTT, *B.* 32, 911). — Hygroskopische, gelbe Prismen mit 1 H_2O (aus Anilin). Schmilzt nicht bis 270°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Äther, Benzol und Ligroin. Leicht löslich in Ammoniak, Soda-Lösung und verd. Alkalilaugen. — Gibt beim Aufbewahren


mit Eisessig und Essigsäureanhydrid ein Monoacetylderivat $C_{15}H_{14}O_2N_4 = C_{13}H_{11}ON_4(CO \cdot CH_3)$ [F: 150°; leicht löslich in Alkohol, schwer in Aceton, unlöslich in Wasser und Äther]. — $C_{13}H_{12}ON_4 + 3HCl + H_2O$. Nadeln (aus 25%iger Salzsäure).

1-Phenyl-5-nitro-2-[3-nitro-phenyl]-benzimidazol $C_{19}H_{12}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-2-amino-diphenylamin mit 3-Nitro-benzoylchlorid auf ca. 200—205° (MUTTELET, *Bl.* [3] **19**, 519). — Krystalle (aus Eisessig). F: 218—220°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

$O_2N \cdot C_6H_3 <^{N}_{N(C_6H_5)}> C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$

1-p-Tolyl-5-nitro-2-[3-nitro-phenyl]-benzimidazol $C_{20}H_{14}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4'-Nitro-2'-amino-4-methyl-diphenylamin mit 3-Nitro-benzoylchlorid auf ca. 200° (MUTTELET, *Bl.* [3] **19**, 519). — Nadeln (aus Essigsäure). F: 213—215°. Schwer löslich in den indifferenten Lösungsmitteln.

$O_2N \cdot C_6H_3 <^{N}_{N(C_6H_4 \cdot CH_3)}> C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$

1-[3-Nitro-benzyl]-5(oder 6)-nitro-2-[3-nitro-phenyl]-benzimidazol $C_{20}H_{13}O_6N_5$, Formel I oder II. *B.* Neben 5(bezw. 6)-Nitro-2-[3-nitro-phenyl]-benzimidazol beim Kochen

I. $O_2N \cdot C_6H_3 <^{N}_{N(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)}> C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ II. $O_2N \cdot C_6H_3 <^{N(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)}_{N}> C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$

von 4-Nitro-phenylendiamin-(1.2)-hydrochlorid mit 3-Nitro-benzaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von etwas Salzsäure (PINNOW, WISKOTT, *B.* **32**, 908). — Prismen (aus Nitrobenzol). F: 236°. Schwer löslich in kaltem Nitrobenzol, heißem Benzol und Eisessig.

1-Phenyl-5-nitro-2-[4-nitro-phenyl]-benzimidazol $C_{19}H_{12}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog dem 1-Phenyl-5-nitro-2-[3-nitro-phenyl]-benzimidazol (MUTTELET, *A. ch.* [7] **14**, 415). — Gelbe Blättchen mit $1C_6H_6$ (aus Benzol). Schmilzt bei 195°, erstarrt dann und schmilzt wieder bei 205°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in heißem Eisessig.

$O_2N \cdot C_6H_3 <^{N}_{N(C_6H_5)}> C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$

1-p-Tolyl-5-nitro-2-[4-nitro-phenyl]-benzimidazol $C_{20}H_{14}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Analog dem 1-p-Tolyl-5-nitro-2-[3-nitro-phenyl]-benzimidazol (MUTTELET, *A. ch.* [7] **14**, 417). — Gelbe Schuppen (aus Benzol). F: 250—251°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol.

$O_2N \cdot C_6H_3 <^{N}_{N(C_6H_4 \cdot CH_3)}> C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$

1-[4-(4-Nitro-benzamino)-phenyl]-5-nitro-2-[4-nitro-phenyl]-benzimidazol $C_{26}H_{16}O_7N_6$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-2.4'-diamino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 110) mit 4-Nitro-benzoylchlorid auf 180—200° (KYM, *B.* **37**, 1073). — Gelbliche Krystalle (aus verd. Essigsäure). F: 299—300°. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 1.2-Bis-[4-amino-phenyl]-5-amino-benzimidazol (Syst. No. 3747).

$O_2N \cdot C_6H_3 <^{N}_{N(C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)}> C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$

4. ***2-Methyl-phenazin*** $C_{13}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel (vgl. auch No. 5). *B.* Bei der Destillation von N-p-Tolyl-o-phenylendiamin über erhitztes Bleioxyd (O. FISCHER, *B.* **29**, 1874). Bei 50-stdg. Erhitzen von 3.4-Diamino-toluol mit Brenzcatechin im Rohr auf 200—220° (MERZ, *B.* **19**, 726). Beim Erwärmen von 3.6-Diamino-2-methyl-phenazin (Syst. No. 3747) mit überschüssigem Natriumnitrit in angesäuerter alkoholischer Lösung (BERNTHSEN, SCHWEITZER, *A.* **236**, 345). — Hellgelbe Nadeln oder Prismen. F: 117—117,5° (B., SCH.), 117° (M.). Kp: ca. 350° (Zers.) (M.). Sublimiert in Nadeln (M.). Sehr schwer löslich in heißem Wasser, schwer in Petroläther, sehr leicht in Alkohol, Äther und Chloroform (B., SCH.). Ist mit Wasserdampf langsam flüchtig (M.). Löslich in verd. Säuren mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe (M.). — Gibt beim Behandeln mit Zinnchlorür in verdünnter salzsaurer Lösung einen grünen Niederschlag, der sich beim Kochen löst (B., SCH.). Bei der Reduktion mit Ammoniumsulfid in verd. Alkohol bildet sich eine in Blättchen krystallisierende, leicht oxydierbare Verbindung (M.; B., SCH.). — $2C_{13}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Rötlichgelbe Krystalle (aus verd. Alkohol) (M.). — $2C_{13}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 6H_2O$. Hellgelbe Blättchen (aus verd. Salzsäure) (M.). — Pikrat $C_{13}H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: ca. 168° (Zers.) (M.). Schwer löslich in kaltem Benzol.

5. ***Derivat des 1- oder des 2-Methyl-phenazins*** $C_{13}H_{10}N_2$, Formel III oder IV (vgl. auch No. 4).

III. (1-Methyl-phenazin, CH_3) IV. (2-Methyl-phenazin, CH_3)

1 (oder 2)-Methyl-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-1 (oder 2)-methyl-phenaziniumhydroxyd $C_{19}H_{16}ON_2$, Formel I oder II. *B.* Das Eisenchlorid-Doppelsalz bildet sich beim Behandeln von Methylaposafraninchlorid (Formel III; Syst. No. 3719) mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure und Zusatz einer gesättigten Lösung von Ferrichlorid in verd. Salzsäure zu dem mit Alkohol versetzten Reaktionsgemisch (KEHRMANN, WETTER, *B.* **31**, 973). — Das Eisenchlorid-Doppelsalz gibt beim Aufbewahren mit alkoholisch-wäßrigem Ammoniak Methylaposafraninchlorid in 2 isomeren Formen. — Nitrat $C_{19}H_{15}N_2 \cdot NO_3$. Rotbraune Krystalle (aus Alkohol). — $C_{19}H_{15}N_2 \cdot Cl + FeCl_3$. Braunrote Prismen (aus Eisessig). F: 150°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Wasser und in siedendem Eisessig mit gelbroter Farbe.

6. ***5-Methyl-7.8-benzo-1.6-naphthyridin, 2-Methyl-[pyridino-3'.2':3.4-chinolin]***[1] $C_{13}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* In geringer Menge bei gelindem Kochen von 4-Amino-2-methyl-chinolin mit Glycerin, Nitrobenzol (oder 2-Nitro-phenol) und Schwefelsäure (MARCKWALD, *A.* **279**, 20). — Gelbliche Krystalle (aus Benzol). F: 206°. Siedet oberhalb 360°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Aceton, Äther und Benzol, sehr schwer in Ligroin und Wasser. — $C_{13}H_{10}N_2 + HCl$. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol. Leicht löslich in konzentrierter, schwer in verdünnter Salzsäure. — $2C_{13}H_{10}N_2 + H_2Cr_2O_7$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. — $2C_{13}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 250°. — Pikrat $C_{13}H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 243°.

7. ***3-Methyl-4.5-phenanthrolin*** $C_{13}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 8-Amino-2-methyl-chinolin mit Glycerin, 2-Nitro-phenol und konz. Schwefelsäure (GERDEISSEN, *B.* **22**, 253). — Krystalle mit $2H_2O$ (aus Benzol). Schmilzt wasserhaltig bei 53°, wasserfrei bei 75—76°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in kaltem Benzol und Eisessig, ziemlich schwer in Äther, schwer in Ligroin und Petroläther, sehr schwer in Wasser.

8. ***2-Methyl-1.5-phenanthrolin*** $C_{13}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. DECKER, REMFRY, *B.* **38**, 2775. — *B.* Neben einer geringen Menge der Verbindung $C_{13}H_{10}N_2$ (Bd. XXII, S. 454) beim Kochen von 5-Amino-2-methyl-chinolin mit Glycerin, 2-Nitro-phenol und konz. Schwefelsäure (GERDEISSEN, *B.* **22**, 246). — Nadeln mit $3H_2O$. Schmilzt wasserhaltig bei 49—50°, wasserfrei bei 64—65° (G.). Siedet oberhalb 360° (G.). Leicht löslich in Benzol, Äther und Alkohol, schwer in kaltem Petroläther (G.). — Wird von Kaliumpermanganat in verd. Schwefelsäure zu 1.5-Phenanthrolin-carbonsäure-(2) oxydiert (G.). — Salze: G. — $C_{13}H_{10}N_2 + HCl + H_2O$. Nadeln. Löslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther. — $C_{13}H_{10}N_2 + H_2SO_4 + H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). — $2C_{13}H_{10}N_2 + H_2Cr_2O_7$. Rote Prismen (aus Wasser). — $C_{13}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Rotes Krystallpulver (aus konz. Salzsäure). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in heißem Wasser. — Pikrat $C_{13}H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 216—217° (Zers.). Schwer löslich in siedendem Alkohol.

Mono-hydroxyäthylat $C_{15}H_{16}ON_2 = NC_{13}H_{10}N(C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Das Jodid bildet sich beim Erhitzen von 2-Methyl-1.5-phenanthrolin mit Äthyljodid im Rohr auf 100—110° (GERDEISSEN, *B.* **22**, 249). — Jodid $C_{15}H_{15}N_2 \cdot I$. Hellbraune Krystalle (aus verd. Alkohol). — $C_{15}H_{15}N_2 \cdot Cl + HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle.

9. ***10-Methyl-1.5-phenanthrolin*** $C_{13}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2.4-Diamino-toluol-hydrochlorid mit Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure (SKRAUP, FISCHER, *M.* **5**, 524). Beim Erhitzen von 5-Amino-8-methyl-chinolin (Bd. XXII, S. 456) mit Glycerin, Schwefelsäure und Pikrinsäure (NOELTING, TRAUTMANN, *B.* **23**, 3674). — Prismen mit $5H_2O$ (aus Wasser). F: 95—96° (S., F.; N., T.). Destilliert oberhalb 360° fast unzersetzt (S., F.). Riecht acridinähnlich (S., F.). Löst sich in Wasser in der Kälte etwas leichter als in der Hitze (S., F.). Gibt mit Eisenchlorid in verd.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Alkohol eine gelblichbraune Färbung (S., F.). — Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig-Schwefelsäure unter Kühlung entsteht 1.5-Phenanthrolin-carbonsäure-(10) (S., F.). — $C_{13}H_{10}N_2 + HCl + 4H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (S., F.). — $2C_{13}H_{10}N_2 + H_2Cr_2O_7$. Gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (S., F.). — $2C_{13}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag. Sehr schwer löslich in heißem Wasser und Salzsäure (S., F.). — Pikrat. Krystallinischer Niederschlag. F: 253° (S., F.), 252—253° (N., T.). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol (S., F.).

10. ***2-Methyl-1.8-phenanthrolin*** $C_{13}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation des Natriumsalzes der 2-Methyl-1.8-phenanthrolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3650) mit Natronkalk (WILLGERODT, JABLONSKI, *B.* **33**, 2927). — Grünlich schillernde Nadeln (aus Alkohol). F: 88° (unkorr.). — $C_{13}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Grauer, krystallinischer Niederschlag.

Bis-hydroxymethylat $C_{15}H_{18}O_2N_2 = (HO)(CH_3)NC_{13}H_{10}N(CH_3)\cdot OH$. — Dijodid $C_{15}H_{16}N_2I_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-1.8-phenanthrolin mit überschüssigem Methyljodid im Rohr auf 100° (WILLGERODT, JABLONSKI, *B.* **33**, 2927). Dunkelbraune Blättchen (aus Alkohol). F: 257° (unkorr.).

Bis-hydroxyäthylat $C_{17}H_{22}O_2N_2 = (HO)(C_2H_5)NC_{13}H_{10}N(C_2H_5)\cdot OH$. — Dijodid $C_{17}H_{20}N_2I_2$. *B.* Analog dem Bis-jodmethylat (WILLGERODT, JABLONSKI, *B.* **33**, 2928). Dunkelbraune Säulen. F: 239° (unkorr.).

3. Stammkerne $C_{14}H_{12}N_2$.

1. ***2-Phenyl-3.4-dihydro-chinazolin*** $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\cdot NH\\ N{=\!=}C\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$. *B.* Beim Erhitzen von N-[2-Amino-benzyl]-benzamid (Bd. XIII, S. 170) auf 250° (WOLFF, *B.* **25**, 3032). — Tafeln (aus Benzol). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und Amylalkohol. — $C_{14}H_{12}N_2 + H_2CrO_4$. Krystalle. Schmilzt nicht bis 200°. — $2C_{14}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. F: 210° (Zers.). Schwer löslich in Wasser. — Pikrat. Hellgelbe Nadeln. F: 161—162°.

2. ***4-Phenyl-3.4-dihydro-chinazolin*** $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH(C_6H_5)\cdot NH\\ N{=\!=\!=}CH\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 2-Chlor-4-phenyl-chinazolin beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor oder beim Erwärmen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 60—70° (GABRIEL, STELZNER, *B.* **29**, 1311). Beim Erhitzen von 2-Brom-4-phenyl-3.4-dihydro-chinazolin-hydrobromid mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor im Rohr auf 180—190° (G., ST.). — Krystalle (aus Alkohol oder Essigester). F: 165—166°. — $C_{14}H_{12}N_2 + HCl$ (bei 60—70°). Blättchen. F: 242—243°. Schmeckt bitter. — $C_{14}H_{12}N_2 + HCl + AuCl_3$. Citronengelbe Nadeln. F: 181—182°. — $2C_{14}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 50—60°). Orangefarbene Krystalle. F: 234° (Zers.). — Pikrat $C_{14}H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Nadeln. F: 213—214°.

3-Nitroso-4-phenyl-3.4-dihydro-chinazolin $C_{14}H_{11}ON_3 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH(C_6H_5)\cdot N\cdot NO\\ N{=\!=\!=}CH\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 4-Phenyl-3.4-dihydro-chinazolin und Natriumnitrit in verd. Essigsäure (G., ST., *B.* **29**, 1312). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 131° (Zers.).

2-Brom-4-phenyl-3.4-dihydro-chinazolin $C_{14}H_{11}N_2Br = C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH(C_6H_5)\cdot NH\\ N{=\!=\!=}CBr\end{smallmatrix}$. *B.* Aus 2-Thion-4-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin (Syst. No. 3571) und Brom in verd. Essigsäure (GABRIEL, STELZNER, *B.* **29**, 1306). — Nadeln (aus Alkohol). F: 165°. — Beim Kochen des Hydrochlorids mit alkoholisch-wäßriger Soda-Lösung entsteht 2-Oxo-4-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin. — $C_{14}H_{11}N_2Br + HBr$. Gelbliche Krystalle. F: 273—274° (Zers.). Zersetzt sich beim Aufbewahren am Licht. Schwer löslich in Eisessig, leicht in heißem verdünntem Alkohol.

3. ***2-Benzyl-benzimidazol*** $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_4<\begin{smallmatrix}N\\ NH\end{smallmatrix}>C\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von o-Phenylendiamin mit Phenylessigsäure auf 180° (WALTHER, v. PULAWSKI, *J. pr.* [2] **59**, 253). Beim Erhitzen von N.N'-Diphenacetyl-o-phenylendiamin mit konz. Salzsäure im Rohr auf 140° (W., v. P.). — Nadeln (aus Benzol). F: 187°. Sehr leicht löslich in kaltem Eisessig, leicht in Alkohol und heißem Benzol, unlöslich in Wasser. — $C_{14}H_{12}N_2 + HCl + aq$. Tafeln. Verwittert an der Luft. — $C_{14}H_{12}N_2 + HI + 2I$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Benzylbenzimidazol mit überschüssigem Jod und Alkohol (W., v. P.). Dunkelrote Prismen (aus

Eisessig). — $C_{14}H_{12}N_2 + HNO_3$ + aq. Nadeln. — $2C_{14}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Prismen. Löslich in heißem Wasser. — Pikrat $C_{14}H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 214°.

4. *2-p-Tolyl-benzimidazol* $C_{14}H_{12}N_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NH}>C\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von p-Toluylsäure-[2-nitro-anilid] (Bd. XII, S. 693) mit Zinn und Salzsäure (BRÜCKNER, *A.* **205**, 118; HÜBNER, *A.* **210**, 329). In geringer Menge aus o-Phenylendiamin und p-Toluylsäurechlorid in Benzol, neben N.N'-Di-p-toluyl-o-phenylendiamin (B.; H.). Beim Erhitzen von N.N'-Di-p-toluyl-o-phenylendiamin mit konz. Salzsäure im Rohr auf 170° (B.). — Prismen (aus Alkohol). F: 268° (B.; H.). Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser (H.). — Gibt beim Kochen mit Kaliumdichromat in Eisessig-Schwefelsäure 4-[Benzimidazyl-(2)]-benzoesäure (Syst. No. 3650) (B.; H., *A.* **210**, 337). — $C_{14}H_{12}N_2 + HCl$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser; sehr schwer löslich in verd. Salzsäure (B.). — $C_{14}H_{12}N_2 + HNO_3$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (B.). — $2C_{14}H_{12}N_2 + H_2SO_4$. Nadeln. Sehr schwer löslich in verd. Schwefelsäure (B.; H.). — $2C_{14}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelber Niederschlag. Unlöslich in Wasser (H.).

5. *2-Methyl-5(bezw. 6)-phenyl-benzimidazol* $C_{14}H_{12}N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Durch Reduktion

I. $C_6H_5\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NH}>C\cdot CH_3$ II. $C_6H_5\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{N}>C\cdot CH_3$

von 3-Nitro-4-acetamino-diphenyl mit Zinn und Salzsäure (FICHTER, SULZBERGER, *B.* **37**, 882). — Blättchen (aus verd. Alkohol oder Wasser). F: 116°.

6. *N.N'-Benzenyl-asymm.-o-toluylendiamin, 5(bezw. 6)-Methyl-2-phenyl-benzimidazol*

III. $CH_3\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NH}>C\cdot C_6H_5$ IV. $CH_3\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{N}>C\cdot C_6H_5$

$C_{14}H_{12}N_2$, Formel III bezw. IV. *B.* Aus 3.4-Diamino-toluol beim Erhitzen mit Acetophenon auf 180° (LADENBURG, RÜGHEIMER, *B.* **12**, 951) oder beim Schmelzen mit Benzoesäure (HINSBERG, *B.* **19**, 2026). Beim Erhitzen von 3.4-Diamino-toluol-hydrochlorid mit Benzamid auf 180° (v. NIEMENTOWSKI, *B.* **30**, 3064). Beim Destillieren von 3-Amino-4-benzamino-toluol (HÜBNER, *A.* **208**, 316). Aus 3.4-Bis-benzamino-toluol bei der Destillation (BISTRZYCKI, CYBULSKI, *B.* **24**, 632) oder beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 180—200° (BAMBERGER, BERLÉ, *A.* **273**, 350). — Krystalle (aus Chloroform). F: 238—240° (Hü.), 240° (L., R.). Destilliert unzersetzt; leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Eisessig und Chloroform, unlöslich in kaltem Wasser (Hü.). — $C_{14}H_{12}N_2 + HCl$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol; sehr schwer löslich in konz. Salzsäure (Hü.). — $2C_{14}H_{12}N_2 + H_2SO_4$. Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in kaltem Wasser (Hü.).

1.5-Dimethyl-2-phenyl-benzimidazol $C_{15}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man erwärmt 3-Amino-4-methylamino-toluol mit Benzaldehyd und wenig Alkohol längere Zeit auf dem Wasserbad und krystallisiert das gelbe Reaktionsprodukt aus Alkohol um (FISCHER, *B.* **26**, 197). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 126—127°. — $2C_{15}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Schmilzt oberhalb 300°.

$CH_3\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(CH_3)}>C\cdot C_6H_5$

1.3.5-Trimethyl-2-phenyl-benzimidazoliumhydroxyd bezw. **1.3.5-Trimethyl-2-oxy-2-phenyl-benzimidazolin** $C_{16}H_{18}ON_2$. Formel V bezw. VI. Die Konstitution der Base entspricht der Formel VI, die der Salze der Formel V (vgl. O. FISCHER, *B.* **34**, 937; F.,

V. $CH_3\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)(OH)}{N(CH_3)}>C\cdot C_6H_5$ VI. $CH_3\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)}{N(CH_3)}>C(C_6H_5)\cdot OH$

RIGAUD, *B.* **35**, 1258). — *B.* Das Perjodid bildet sich beim Erhitzen von 5(bezw. 6)-Methyl-2-phenyl-benzimidazol mit Methyljodid im Rohr auf 240° (HÜBNER, *A.* **210**, 368). Man erhält die freie Base beim Erwärmen des Perjodids mit Bleihydroxyd in wäßr. Alkohol und Behandeln des entstandenen Jodids mit Kalilauge (H.). — Die Base bildet Krystalle (aus Alkohol). F: 144°; leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser; unlöslich in Alkalilauge (H.). — Salze: H. — Chlorid $C_{16}H_{17}N_2\cdot Cl + 2H_2O$. Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — Jodid $C_{16}H_{17}N_2\cdot I$. Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{16}H_{17}N_2\cdot I + 2I$. Braunrote Nadeln (aus Alkohol). F: 106°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Benzol, schwer in kaltem Alkohol, ziemlich schwer in siedendem Eisessig, sehr leicht in Äther und Chloroform. — Sulfat $C_{16}H_{17}N_2\cdot O\cdot SO_3H$. Krystalle. — $2C_{16}H_{17}N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelber, krystallinischer Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser und Salzsäure.

1-Äthyl-5-methyl-2-phenyl-benzimidazol $C_{16}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 3-Amino-4-äthylamino-toluol mit Benzaldehyd in Alkohol auf dem Wasserbad (O. FISCHER, *B.* **26**, 201). — Spieße (aus Ligroin). Leicht löslich in Alkohol und heißem Benzol, schwer in Äther und Ligroin, sehr schwer in Wasser. — $2C_{16}H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol).

$CH_3\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(C_2H_5)}>C\cdot C_6H_5$

1.3-Diäthyl-5-methyl-2-phenyl-benzimidazoliumhydroxyd bezw. **1.3-Diäthyl-2-oxy-5-methyl-2-phenyl-benzimidazolin** $C_{18}H_{22}ON_2$, Formel I bezw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I (vgl. O. FISCHER, *B.*

I. $CH_3\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_2H_5)(OH)}{N(C_2H_5)}>C\cdot C_6H_5$ II. $CH_3\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_2H_5)}{N(C_2H_5)}>C(C_6H_5)\cdot OH$

34, 937; F., RIGAUD, *B.* **35**, 1258). — *B.* Das Perjodid bildet sich beim Erhitzen von 5(bezw. 6)-Methyl-2-phenyl-benzimidazol mit Äthyljodid im Rohr auf 300° (HÜBNER, *A.* **210**, 372). Die freie Base erhält man beim Erhitzen des Perjodids mit Bleihydroxyd in wäßr. Alkohol und Kochen des entstandenen Jodids mit alkoholisch-wäßriger Kalilauge (H.). — Die Base bildet Krystalle (aus Alkohol). F: 152—153° (H.). Unzersetzt flüchtig (H.). Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem Alkohol und Benzol (H.). — Salze: H. — Chlorid-Hydrochlorid $C_{18}H_{21}N_2\cdot Cl + HCl + aq$. Zerfließliche Krystalle. — Jodid $C_{18}H_{21}N_2\cdot I$. Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol. — $C_{18}H_{21}N_2\cdot I + 2I$. Rote Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). F: 128—129°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig und Alkohol, schwer in Benzol, sehr schwer in Äther. — Sulfat $C_{18}H_{21}N_2\cdot O\cdot SO_3H + H_2O$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $2C_{18}H_{21}N_2\cdot Cl + PtCl_4 + H_2O$. Goldgelbe Tafeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser.

1-p-Tolyl-5-methyl-2-phenyl-benzimidazol $C_{21}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2-Nitro-4.4'-dimethyl-N-benzoyl-diphenylamin mit Zinn und Salzsäure oder besser mit Zinn und Eisessig (LELLMANN, *B.* **15**, 832, 833). Aus 4-p-Toluidino-3-benzalamino-toluol (Bd. XIII, S. 156) beim Kochen mit Quecksilberoxyd in Benzol, bei häufigem Umkrystallisieren sowie bei der Einw. heißer Säuren (O. FISCHER, *B.* **25**, 2826, 2827; vgl. F., SIEDER, *B.* **23**, 3801). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 165—166° (L.). Löslich in den meisten Lösungsmitteln (L.). — $C_{21}H_{18}N_2 + HCl + H_2O$. Krystalle. Wird bei 80° wasserfrei. Schwer löslich (L.). — $C_{21}H_{18}N_2 + HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol) (F., S.; vgl. F.). — $2C_{21}H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle (aus Alkohol). F: 271° (F., S.; vgl. F.).

$CH_3\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(C_6H_4\cdot CH_3)}>C\cdot C_6H_5$

1-p-Tolyl-6-methyl-2-phenyl-benzimidazol $C_{21}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 4-Amino-3-p-toluidino-toluol mit Benzaldehyd in Alkohol auf dem Wasserbad, nachfolgenden Aufbewahren bei Luftzutritt und Krystallisieren des entstandenen Reaktionsprodukts aus Alkohol (TÄUBER, *B.* **25**, 1024). — Nadeln (aus Alkohol). F: 185°.

$CH_3\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_4\cdot CH_3)}{N}>C\cdot C_6H_5$

1-Benzyl-5(oder 6)-methyl-2-phenyl-benzimidazol $C_{21}H_{18}N_2$, Formel III oder IV. *B.* Aus 3.4-Diamino-toluol-hydrochlorid und Benzaldehyd in Wasser (LADENBURG, *B.* **11**,

III. $CH_3\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(CH_2\cdot C_6H_5)}>C\cdot C_6H_5$ IV. $CH_3\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_2\cdot C_6H_5)}{N}>C\cdot C_6H_5$

1649; vgl. *B.* **11**, 591). Beim Erhitzen von 5(bezw. 6)-Methyl-2-phenyl-benzimidazol mit Benzylchlorid in Benzol im Rohr auf 160° (HINSBERG, *B.* **19**, 2026). — Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (BODEWIG, *B.* **11**, 592; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 623). F: 195,5° (L., *B.* **11**, 592). Sublimiert in Nadeln (L., *B.* **11**, 592). Schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol (L., *B.* **10**, 1126). — Wird von Kaliumpermanganat und verd. Essigsäure zu 1-Benzyl-2-phenyl-benzimidazol-carbonsäure-(5 oder 6) oxydiert (L., *B.* **11**, 594). — $C_{21}H_{18}N_2 + HCl + H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser; sehr schwer löslich in Salzsäure (H.). — $2C_{21}H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus verd. Alkohol) (L., *B.* **10**, 1126). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol (H.).

1-Benzyl-3.5(oder 3.6)-dimethyl-2-phenyl-benzimidazoliumhydroxyd $C_{22}H_{22}ON_2$, Formel V oder VI, bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Jodid bildet sich beim Erhitzen von

V. $CH_3\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)(OH)}{N(CH_2\cdot C_6H_5)}>C\cdot C_6H_5$ VI. $CH_3\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_2\cdot C_6H_5)}{N(CH_3)(OH)}>C\cdot C_6H_5$

1-Benzyl-5(oder 6)-methyl-2-phenyl-benzimidazol mit Methyljodid auf 100° (LADENBURG, *B.* **11**, 594). — Jodid $C_{22}H_{21}N_2\cdot I$. Nadeln (aus Wasser). F: 209° (Zers.). — $2C_{22}H_{21}N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol).

1-Benzyl-3-äthyl-5(oder 6)-methyl-2-phenyl-benzimidazoliumhydroxyd $C_{23}H_{24}ON_2$, Formel VII oder VIII. *B.* Das Jodid bildet sich beim Erhitzen von 1-Benzyl-5(oder 6)-

VII. $CH_3\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_2H_5)(OH)}{N(CH_2\cdot C_6H_5)}>C\cdot C_6H_5$ VIII. $CH_3\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_2\cdot C_6H_5)}{N(C_2H_5)(OH)}>C\cdot C_6H_5$

methyl-2-phenyl-benzimidazol mit Äthyljodid auf 120° (LADENBURG, *B.* **11**, 593). — Jodid $C_{23}H_{23}N_2\cdot I + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln oder Prismen. F: 180—181°. Ziemlich leicht löslich in heißem

Wasser, sehr leicht in Alkohol. — $C_{23}H_{23}N_2 \cdot I + 2I$. *B.* Aus dem Jodid und 1 Mol Jod in Alkohol (L.). Braune Blättchen (aus Alkohol). F: 123—123,5°. — $2C_{23}H_{23}N_2 \cdot Cl + PtCl_4$. Blättchen (aus verd. Alkohol). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

1-p-Toluidino-6-methyl-2-phenyl-benzimidazol $C_{21}H_{19}N_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. O. Fischer, *J. pr.* [2] **104** [1922], 102; **107** [1924], 22. — *B.* Aus p-Toluol-azo-p-toluidin (Bd. XVI, S. 351) beim Aufbewahren mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Benzoesäure oder Essigsäure (Goldschmidt, Rosell, *B.* **23**, 505; Busch, Bergmann, *C.* **1905** I, 1103). Beim Erhitzen von 3-p-Toluolazo-4-benzalamino-toluol mit Eisessig (Bu., Be.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 220° (G., R.), 227° (Bu., Be.).

5(bezw. 6)-Methyl-2-[2-chlor-phenyl]-benzimidazol $C_{14}H_{11}N_2Cl$, Formel I bezw. II. *B.* Bei der Destillation von 3-Amino-4-[2-chlor-benzamino]-toluol (Bd. XIII, S. 158) (Schreib, *B.* **13**, 468). — $C_{14}H_{11}N_2Cl + HCl$.



6(bezw. 5)-Nitro-5(bezw. 6)-methyl-2-phenyl-benzimidazol $C_{14}H_{11}O_2N_3$, Formel III bezw. IV. *B.* Beim Erhitzen von 6-Nitro-3.4-bis-benzamino-toluol mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge im Rohr auf 110—130° (Bistrzycki, Ulffers, *B.* **25**, 1995). — Bräunlichgelbe Nadeln mit Krystallwasser (aus verd. Alkohol); enthält bei 130° noch $^1/_2$ H_2O. F: 222—223°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol und Eisessig.

1.5-Dimethyl-2-[2-nitro-phenyl]-benzimidazol $C_{15}H_{13}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Methylamino-3-[2-nitro-benzalamino]-toluol (Bd. XIII, S. 156) beim Aufbewahren an der Luft und Umkrystallisieren aus Alkohol (O. Fischer, *B.* **26**, 197). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 152—153°.

1-Äthyl-5-methyl-2-[2-nitro-phenyl]-benzimidazol $C_{16}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Amino-4-äthylamino-toluol und 2-Nitro-benzaldehyd in Alkohol auf dem Wasserbad (O. Fischer, *B.* **26**, 202). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 170°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Benzol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser.

1-p-Toluidino-6-methyl-2-[2-nitro-phenyl]-benzimidazol $C_{21}H_{18}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. O. Fischer, *J. pr.* [2] **104** [1922], 102; **107** [1924], 16. — *B.* Beim Kochen von p-Toluol-azo-p-toluidin (Bd. XVI, S. 351) mit 2-Nitro-benzaldehyd in Eisessig (Noelting, Wegelin, *B.* **30**, 2603). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 230° (N., W.).

1-p-Toluidino-6-methyl-2-[3-nitro-phenyl]-benzimidazol $C_{21}H_{18}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. O. Fischer, *J. pr.* [2] **104** [1922], 102; **107** [1924], 16. — *B.* Analog dem 1-p-Toluidino-6-methyl-2-[2-nitro-phenyl]-benzimidazol (Noelting, Wegelin, *B.* **30**, 2603). — Gelbliche Nadeln. F: 228° (N., W.).

1.5-Dimethyl-2-[4-nitro-phenyl]-benzimidazol $C_{15}H_{13}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Amino-4-methylamino-toluol und 4-Nitro-benzaldehyd in Alkohol auf dem Wasserbad (O. Fischer, *B.* **26**, 197). — Braune Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

1-Äthyl-5-methyl-2-[4-nitro-phenyl]-benzimidazol $C_{16}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Äthylamino-3-[4-nitro-benzalamino]-toluol (Bd. XIII, S. 156) bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol (O. Fischer, *B.* **26**, 202). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 176°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Äther, schwer in Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser.

1-p-Toluidino-6-methyl-2-[4-nitro-phenyl]-benzimidazol $C_{21}H_{18}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. O. Fischer, *J. pr.* [2] **104** [1922], 102; **107** [1924], 16. — *B.* Analog dem 1-p-Toluidino-6-methyl-2-[2-nitro-phenyl]-benzimidazol (Noelting, Wegelin, *B.* **30**, 2603). — Krystalle (aus Alkohol oder Xylol). F: 264° (N., W.).

x-Nitro-[1.3.5-trimethyl-2-phenyl-benzimidazoliumhydroxyd] bezw. x-Nitro-[2-oxy-1.3.5-trimethyl-2-phenyl-benzimidazolin] $C_{16}H_{17}O_3N_3$, Formel I bezw. II oder

I. $(CH_3)(O_2N)C_6H_2<\!\!{}^{N(CH_3)(OH)}_{N(CH_3)}\!\!>C\cdot C_6H_5$ II. $(CH_3)(O_2N)C_6H_2<\!\!{}^{N(CH_3)}_{N(CH_3)}\!\!>C(C_6H_5)\cdot OH$

III bezw. IV. Die Konstitution der Base entspricht den Formeln II oder IV, die der Salze den Formeln I oder III (vgl. O. FISCHER, *B.* 34, 937; F., RIGAUD, *B.* 35, 1258). — *B.* Aus 1.3.5-Trimethyl-2-oxy-2-phenyl-benzimidazolin (S. 240) beim Einleiten von nitrosen Gasen

III. $CH_3\cdot C_6H_3<\!\!{}^{N(CH_3)(OH)}_{N(CH_3)}\!\!>C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ IV. $CH_3\cdot C_6H_3<\!\!{}^{N(CH_3)}_{N(CH_3)}\!\!>C(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot OH$

in die alkoh. Lösung oder beim Eintragen in kalte Salpetersäure (D: 1,4) (HÜBNER, *A.* 210, 371). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 165° (H.). Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, leicht in Alkohol, sehr schwer in Wasser; löslich in Alkalilauge (H.). — $2C_{16}H_{16}O_2N_3\cdot Cl + PtCl_4$. Gelber Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser (H.).

7. ***2.2'-Azo-dibenzyl*** $C_{14}H_{12}N_2$. s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt α.β-Bis-[2-nitro-phenyl]-äthan mit Zinkstaub und Barythydrat in wäßr. Alkohol auf dem Wasserbad und oxydiert die Reaktionsflüssigkeit mit Quecksilberoxyd (DUVAL, *C. r.* 149, 402; *Bl.* [4] 7, 730). — Gelbe Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 112,5°. Wird durch Zinnchlorür in siedender salzsaurer Lösung zu α.β-Bis-[2-amino-phenyl]-äthan reduziert.

[Formel: $CH_2\cdot CH_2$ / N:N]

8. ***2.7-Dimethyl-phenazon*** $C_{14}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von 2.2'-Dinitro-4.4'-dimethyl-diphenyl in Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat in der Wärme (ULLMANN, DIETERLE, *B.* 37, 27). — Schwefelgelbe Krystalle (aus Benzol). F: 188°. — Löslich in konz. Säuren mit orangegelber Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Gelb übergeht. — $C_{14}H_{12}N_2 + HNO_3$. Gelbe Nadeln. F: 166°. Leicht löslich in heißem Wasser mit gelber Farbe, löslich in Alkohol.

[Formel: N:N / CH_3 · · CH_3]

2.7-Dimethyl-phenazon-9-oxyd $C_{14}H_{12}ON_2 = \begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_3\cdot N:O \\ CH_3\cdot C_6H_3\cdot N \end{matrix}$ [1]). *B.* Beim Kochen von 2.2'-Dinitro-4.4'-dimethyl-diphenyl mit Schwefelnatrium in verd. Alkohol (ULLMANN, DIETERLE, *B.* 37, 26). — Hellbraune Blättchen (aus Benzol). F: 209°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin; leicht löslich in konz. Säuren mit dunkelgelber Farbe.

2.7-Dimethyl-phenazon-mono-hydroxymethylat $C_{15}H_{16}ON_2 = \begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_3\cdot N(CH_3)\cdot OH \\ CH_3\cdot C_6H_3\cdot N \end{matrix}$. — Zinkchlorid-Doppelsalz $2C_{15}H_{15}N_2\cdot Cl + ZnCl_2$. *B.* Man behandelt 2.7-Dimethyl-phenazon mit Dimethylsulfat in heißem Xylol und versetzt das Reaktionsprodukt in wäßr. Lösung mit Zinkchlorid und verd. Salzsäure (ULLMANN, DIETERLE, *B.* 37, 27). — Gelbe Nadeln. F: 231°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol mit gelber Farbe.

9. ***3.6-Dimethyl-phenazon*** $C_{14}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6.6'-Dinitro-3.3'-dimethyl-diphenyl und 3%igem Natriumamalgam in Methanol unter Kühlung (MEYER, *B.* 26, 2239). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 187°. Destilliert oberhalb 360° fast unzersetzt. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht in Alkohol und Eisessig, löslich in Äther, sehr schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. Löslich in Säuren mit orangegelber Farbe. — Gibt bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure auf dem Wasserbad 6-Methyl-phenazon-carbonsäure-(3). — $2C_{14}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Schwer löslich.

[Formel: N:N / CH_3 CH_3]

3.6-Dimethyl-phenazon-N.N'-dioxyd $C_{14}H_{12}O_2N_2 = \begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_3\cdot N:O \\ CH_3\cdot C_6H_3\cdot N:O \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 6.6'-Dinitro-3.3'-dimethyl-diphenyl mit Zinkstaub in alkoholisch-wäßriger Kalilauge (MEYER, *B.* 26, 2240). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 128° (Zers.). Unlöslich in Wasser, Ligroin und Äther, schwer löslich in Benzol, löslich in Alkohol, sehr leicht löslich in Eisessig und Chloroform. Unlöslich in konz. Salzsäure.

---

[1]) Vgl. zu dieser Formulierung Bd. XVI, S. 620.

10. ***2.3-Dimethyl-phenazin*** $C_{14}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 4.5-Dimethyl-brenzcatechin aus 4.5-Dimethyl-benzochinon-(1.2) und o-Phenylendiamin in Eisessig unter Kühlung (DIEPOLDER, *B.* **42**, 2922). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 173°. Ziemlich schwer löslich in Benzol und Äther, schwer in Petroläther. Die rote Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Wasser gelb.

11. ***2.6-Dimethyl-phenazin*** $C_{14}H_{12}N_2$, Formel I.

2.6-Dimethyl-phenazin-bis-[hydroxy-p-tolylat]-(9.10) $C_{28}H_{28}O_2N_2$, Formel II. Additionelle Verbindung mit 9.10-Di-p-tolyl-2.6-dimethyl-9.10-dihydrophenazin $C_{56}H_{54}O_2N_4 = C_{28}H_{28}O_2N_2 + C_{28}H_{26}N_2$. Zur Konstitution vgl. KEHRMANN, MICEWICZ, *B.* **45** [1912], 2647; WIELAND, *B.* **46** [1913], 3299 [1]). — *B.* Das Dichlorid entsteht beim Behandeln von 9.10-Di-p-tolyl-2.6-dimethyl-9.10-dihydro-phenazin (S. 219) in Benzol mit 4%iger äther. Salzsäure unter Eiskühlung (W., *B.* **41**, 3489). — Dichlorid. Dunkelgrüne Nadeln. Absorptionsspektrum: W., *B.* **41**, 3498. Sehr leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in Wasser mit grüner Farbe, die beim Verdünnen gelblich wird, sehr schwer löslich in Äther, Benzol und Ligroin (W., *B.* **41**, 3490). Färbt Wolle braun (W., *B.* **41**, 3490). — Dinitrat. Dunkelgrüne Nadeln. Zersetzt sich bei 236° (Schwärzung) (W., *B.* **41**, 3490). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser (W., *B.* **41**, 3490). Gibt in Wasser mit Salpetersäure eine gelblichrote Färbung (W., *B.* **41**, 3490).

I. II. III.

4.8-Dichlor-2.6-dimethyl-phenazin-bis-[hydroxy-p-tolylat]-(9.10) $C_{28}H_{26}O_2N_2Cl_2$, Formel III. Additionelle Verbindung mit 4.8-Dichlor-9.10-di-p-tolyl-2.6-dimethyl-9.10-dihydro-phenazin $C_{56}H_{50}O_2N_4Cl_4 = C_{28}H_{26}O_2N_2Cl_2 + C_{28}H_{24}N_2Cl_2$. *B.* Das Dichlorid-bishydrochlorid entsteht beim Behandeln von 9.10-Di-p-tolyl-4.8-dichlor-2.6-dimethyl-9.10-dihydro-phenazin (S. 219) mit äther. Salzsäure (W., *B.* **41**, 3488), ferner in geringer Menge aus Tetra-p-tolyl-hydrazin bei Einw. von äther. Salzsäure (W., *B.* **41**, 3486). — Dichlorid-bishydrochlorid. Dunkelgrüne Nadeln. Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Alkohol mit braunroter Farbe, unlöslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln (W., *B.* **41**, 3486). Absorptionsspektrum: W., *B.* **41**, 3498. — Gibt beim Behandeln mit Alkalien, Soda und Ammoniak 9.10-Di-p-tolyl-4.8-dichlor-2.6-dimethyl-9.10-dihydro-phenazin (S. 219) (W., *B.* **41**, 3487).

12. ***2.7-Dimethyl-phenazin*** $C_{14}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation von 3-Amino-4-p-toluidino-toluol mit Bleioxyd (FISCHER, *B.* **27**, 2781). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 156°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Gelb übergeht.

2.7-Dimethyl-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-2.7-dimethyl-phenaziniumhydroxyd $C_{20}H_{18}ON_2$, Formel IV. *B.* Das Eisenchlorid-Doppelsalz bildet sich beim Diazotieren von Dimethylaposafraninchlorid (Formel V; Syst. No. 3719), Zersetzen des Diazoniumsalzes mit Alkohol und Zusatz einer Lösung von Ferrichlorid in verd. Salzsäure (KEHRMANN, WETTER, *B.* **31**, 975). — $C_{20}H_{17}N_2 \cdot NO_3$. Dunkelgelbe Blätter (aus Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. — $C_{20}H_{17}N_2 \cdot Cl + FeCl_3$. Hellbraune Blätter (aus Eisessig). F: 190°. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in kaltem Alkohol und Eisessig mit goldgelber Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grünlichbrauner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Goldgelb übergeht. — $2C_{20}H_{17}N_2 \cdot Cl + PtCl_4$. Braungelbes Krystallpulver. Schwer löslich in kaltem Wasser.

IV. V.

13. ***2-Propenyl-perimidin*** $C_{14}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.8-Diamino-naphthalin und Crotonylchlorid in Benzol (SACHS, STEINER, *B.* **42**, 3677). — Dunkelgelbe Prismen (aus 30%igem Alkohol). F: ca. 140°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Benzol, Äther, Essigester, Chloroform, Methanol, Alkohol und Eisessig. — Hydrochlorid. Rotgelber Niederschlag.

[1]) Vgl. ferner S. 219 Anm.

14. ***2.5-Dimethyl-7.8-benzo-1.6-naphthyridin, 2.6'-Dimethyl-[pyridino-3'.2':3.4-chinolin]***[1]) $C_{14}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 4-Amino-2-methyl-chinolin mit Paraldehyd und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (MARCKWALD, *A.* **279**, 22). — Blättchen (aus Ligroin), Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 104°. Siedet unzersetzt oberhalb 360°. Schwer löslich in Wasser und kaltem Ligroin, sehr leicht in den übrigen Lösungsmitteln. — $C_{14}H_{12}N_2 + HCl$. Schwer löslich in Alkohol und verd. Salzsäure. — $2C_{14}H_{12}N_2 + H_2Cr_2O_7$. Orangefarbene Nadeln. — $2C_{14}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 200°. — Pikrat $C_{14}H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 225°.

15. ***2.6-Dimethyl-1.5-phenanthrolin*** $C_{14}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von m-Phenylendiamin-hydrochlorid mit Paraldehyd und konz. Salzsäure auf ca. 110—160° (v. MILLER, NIEDERLÄNDER, *B.* **24**, 1740). Entsteht auch aus 5-Amino-2-methyl-chinolin durch Kondensation mit Aldol oder Paraldehyd (v. M., N.). — Wasserfreie Nadeln (aus Petroläther), Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 98°, wasserhaltig bei 76°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in kaltem Petroläther, sehr schwer in kaltem Wasser. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad 2.6-Dimethyl-1.2.3.4.5.6.7.8-oktahydro-1.5-phenanthrolin (S. 173).

16. ***6.8(?)-Dimethyl-1.5-phenanthrolin*** $C_{14}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 7(?)-Amino-2.4-dimethyl-chinolin (Bd. XXII, S. 456) mit Glycerin, Nitrobenzol und konz. Schwefelsäure (MARCKWALD, *A.* **274**, 373). — Krystalle (aus Ligroin). F: 106° bis 107°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Ligroin, Äther und Wasser. — $C_{14}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 110°). Hygroskopischer, gelber krystallinischer Niederschlag. — Pikrat $C_{14}H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen. Zersetzt sich bei ca. 230°.

4. Stammkerne $C_{15}H_{14}N_2$.

1. ***3.5-Diphenyl-Δ²-pyrazolin*** $C_{15}H_{14}N_2$ = H_2C——$C\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot HC\cdot NH\cdot N$.

1.3.5-Triphenyl-Δ²-pyrazolin $C_{21}H_{18}N_2$ = H_2C——$C\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Aus ω-[α-Chlor-benzyl]-acetophenon und 2 Mol Phenylhydrazin (RUPE, SCHNEIDER, *B.* **28**, 958). Aus Benzalacetophenon und Phenylhydrazin in Alkohol auf dem Wasserbad (KNORR, LAUBMANN, *B.* **21**, 1210; vgl. AUWERS, VOSS, *B.* **42**, 4422). Bei der Reduktion von 1.3.5-Triphenyl-pyrazol mit überschüssigem Natrium in siedendem Alkohol (K., L.). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 134—135° (K., L.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Benzol, heißem Alkohol und Eisessig mit blauer Fluorescenz; unlöslich in verd. Säuren (K., L.). — Ist beständig gegen siedende 20%ige Salzsäure (K., L.). Liefert beim Behandeln mit Brom in Chloroform unter Kühlung 4.4.5(?)-Tribrom-1.3.5-triphenyl-Δ²-pyrazolin (K., L.). Beim Einleiten von nitrosen Gasen in die äther. Lösung bildet sich zunächst 1.3.5-Triphenyl-pyrazol, dann 4(?)-Nitroso-1.3.5-triphenyl-pyrazol (K., L.). Beim Einleiten von nitrosen Gasen in ein Gemisch von 1.3.5-Triphenyl-Δ²-pyrazolin und wenig Äther bildet sich eine bei 175—176° schmelzende Verbindung $C_{21}H_{17}O_2N_3$ (vielleicht 1-[4-Nitro-phenyl]-3.5-diphenyl-Δ²-pyrazolin) (K., L.; v. AUWERS, WUNDERLING, *B.* **67** [1934], 646 Anm. 7). Dieselbe Verbindung entsteht bei Einw. von Salpetersäure auf 1.3.5-Triphenyl-Δ²-pyrazolin in äther. Lösung neben 1.3.5-Triphenyl-pyrazol (K., L.). Gibt mit Natriumnitrit in konz. Schwefelsäure eine blaugrüne Färbung (K., L.).

1-Phenyl-3.5-bis-[4-chlor-phenyl]-Δ²-pyrazolin $C_{21}H_{16}N_2Cl_2$ = H_2C——$C\cdot C_6H_4Cl$ / $ClC_6H_4\cdot HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. Zur Konstitution vgl. AUWERS, VOSS, *B.* **42**, 4415; STRAUS, *B.* **51** [1918], 1458 Anm. — *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-ω-[4-chlor-benzal]-acetophenon mit Phenylhydrazin in siedendem Alkohol (STRAUS, ACKERMANN, *B.* **42**, 1813). — Krystalle (aus Essigester). F: 149°. Die Lösungen fluorescieren intensiv hellblau.

4.4.5(?)-Tribrom-1.3.5-triphenyl-Δ²-pyrazolin $C_{21}H_{15}N_2Br_3$ = Br_2C——$C\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot BrC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$ (?). *B.* Aus 1.3.5-Triphenyl-Δ²-pyrazolin und Brom in Chloroform unter Kühlung (KNORR, LAUBMANN, *B.* **21**, 1210). — Nadeln (aus Alkohol). F: 179°. — Wird von Natrium und Alkohol zu 1.3.5-Triphenyl-Δ²-pyrazolin reduziert.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

1.3-Diphenyl-5-[3-nitro-phenyl]-Δ^2-pyrazolin $C_{21}H_{17}O_2N_3$ = H_2C——$C\cdot C_6H_5$ / $O_2N\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Beim Kochen von ω-[3-Nitro-benzal]-acetophenon-phenylhydrazon mit Eisessig (AUWERS, VOSS, *B.* **42**, 4426). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 122—123°. Gibt mit Eisenchlorid in schwefelsaurer Lösung eine tief blauviolette Färbung.

1.3-Diphenyl-5-[4-nitro-phenyl]-Δ^2-pyrazolin $C_{21}H_{17}O_2N_3$ = H_2C——$C\cdot C_6H_5$ / $O_2N\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Beim Kochen von ω-[4-Nitro-benzal]-acetophenon-phenylhydrazon mit Eisessig (AUWERS, VOSS, *B.* **42**, 4426). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 113—114°. Gibt mit Eisenchlorid in Schwefelsäure eine blauviolette Färbung.

2. ***2.4 (bezw. 2.5)-Diphenyl-Δ^2-imidazolin*** $C_{15}H_{14}N_2$ = $C_6H_5\cdot HC$—N / $H_2C\cdot NH$ >$C\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot HC\cdot NH$ / H_2C—N >$C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von $1^1.1^2$-Bis-benzamino-1-äthyl-benzol (Bd. XIII, S. 178) im Chlorwasserstoffstrom auf 240° (FEIST, ARNSTEIN, *B.* **28**, 3172). — Prismen (aus Ligroin). F: 78°.

3. ***6-Methyl-4-phenyl-3.4-dihydro-chinazolin*** $C_{15}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2-Chlor-6-methyl-4-phenyl-chinazolin (S. 258) mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor (HANSCHKE, *B.* **32**, 2025). Beim Erhitzen von 2-Brom-6-methyl-4-phenyl-3.4-dihydro-chinazolin-hydrobromid mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor im Rohr auf 180—190° (H.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 186—188°. Schmeckt bitter. Schwer löslich in Wasser. — $C_{15}H_{14}N_2+HCl$. F: 240°. Schwer löslich in Wasser. — $C_{15}H_{14}N_2+HNO_3$. F: 186° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser. — $2C_{15}H_{14}N_2+H_2Cr_2O_7$. Gelbes Pulver. Bräunt sich an der Luft. — $4C_{15}H_{14}N_2+H_4Fe(CN)_6$. Krystalle. — Pikrat $C_{15}H_{14}N_2+C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 173—175°.

(Formel: $CH_3\cdot C_6H_3$ $<$ $CH(C_6H_5)\cdot NH$ / $N{=}CH$)

3-Benzoyl-6-methyl-4-phenyl-3.4-dihydro-chinazolin $C_{22}H_{18}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Benzoylierung von 6-Methyl-4-phenyl-3.4-dihydro-chinazolin (HANSCHKE, *B.* **32**, 2026). — Nadeln (aus Alkohol). F: 185—186°.

(Formel: $CH_3\cdot C_6H_3$ $<$ $CH(C_6H_5)\cdot N\cdot CO\cdot C_6H_5$ / $N{=}CH$)

2-Brom-6-methyl-4-phenyl-3.4-dihydro-chinazolin $C_{15}H_{13}N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Thion-6-methyl-4-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin (Syst. No. 3571) und Brom in Essigsäure unter Kühlung (HANSCHKE, *B.* **32**, 2027). — Prismen (aus Alkohol). F: 155°. — Das Hydrobromid gibt beim Kochen mit Natriumcarbonat und Alkohol 2-Oxo-6-methyl-4-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin. Beim Erhitzen des Hydrobromids mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor im Rohr auf 180—190° bildet sich 6-Methyl-4-phenyl-3.4-dihydro-chinazolin. — $C_{15}H_{13}N_2Br+HBr$. Rhomboeder. F: ca. 255°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Eisessig.

(Formel: $CH_3\cdot C_6H_3$ $<$ $CH(C_6H_5)\cdot NH$ / $N{=}CBr$)

4. ***5 (bezw. 6)-Methyl-2-p-tolyl-benzimidazol*** $C_{15}H_{14}N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Beim Erhitzen von 3-Nitro-4-p-toluylamino-toluol mit Zinn und alkoholisch-wäßriger

I. $CH_3\cdot C_6H_3$ $<$ N / NH $>C\cdot C_6H_4\cdot CH_3$ II. $CH_3\cdot C_6H_3$ $<$ NH / N $>C\cdot C_6H_4\cdot CH_3$

Salzsäure (HÜBNER, *A.* **210**, 331). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $C_{15}H_{14}N_2+HCl$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser, sehr schwer in Salzsäure. — $C_{15}H_{14}N_2+HNO_3$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $2C_{15}H_{14}N_2+H_2SO_4$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

5. ***4.6 (bezw. 5.7)-Dimethyl-2-phenyl-benzimidazol*** $C_{15}H_{14}N_2$, Formel III bezw. IV. *B.* Beim Behandeln von 5-Nitro-4-benzamino-m-xylol mit Zinn und Eisessig (HÜBNER, *A.* **208**, 320). — Nadeln. F: 195°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $C_{15}H_{14}N_2+HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{15}H_{14}N_2+HNO_3$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_{15}H_{14}N_2+H_2SO_4$. Mikroskopische Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — Oxalat $C_{15}H_{14}N_2+C_2H_2O_4$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

III. $(CH_3)_2C_6H_2$ $<$ N / NH $>C\cdot C_6H_5$ IV. $(CH_3)_2C_6H_2$ $<$ NH / N $>C\cdot C_6H_5$

6. ***4.7-Dimethyl-2-phenyl-benzimidazol*** $C_{15}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Aufbewahren von 3-Nitro-2-benzamino-p-xylol mit Zinn und Eisessig in der Kälte (HÜBNER, *A.* **208**, 323). — Nadeln. F: 214—215°. Leicht löslich in Alkohol. — $C_{15}H_{14}N_2 + HCl + 3H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser.

CH₃ / N / C·C₆H₅ / NH / CH₃

5. Stammkerne $C_{16}H_{16}N_2$.

1. ***2.3-Diphenyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyrazin*** $C_{16}H_{16}N_2$ = $N{<}{}^{C(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)}_{CH_2 \text{———} CH_2}{>}NH$.

1.2.3-Triphenyl-1.2.5.6-tetrahydro-pyrazin $C_{22}H_{20}N_2$ = $N{<}{}^{C(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)}_{CH_2 \text{———} CH_2}{>}N\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Benzoin mit N-Phenyl-äthylendiamin auf 145—155° (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* **31**, 1581). — Gelbe Nadeln (aus Isoamylalkohol). Sintert bei ca. 110° und ist bei 150° geschmolzen. Schwer löslich in Alkohol. — $C_{22}H_{20}N_2 + 2HCl + H_2O$. Nadeln (aus alkoholisch-wäßriger Salzsäure). F: 224°.

2. ***3-Phenyl-5-p-tolyl-Δ²-pyrazolin*** $C_{16}H_{16}N_2$ = $\begin{matrix} H_2C & \text{———} & C\cdot C_6H_5 \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot NH\cdot N \end{matrix}$.

1.3-Diphenyl-5-p-tolyl-Δ²-pyrazolin $C_{22}H_{20}N_2$ = $\begin{matrix} H_2C & \text{———} & C\cdot C_6H_5 \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. AUWERS, VOSS, *B.* **42**, 4415. — *B.* Aus ω-[4-Methyl-benzal]-acetophenon und Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung (HANZLIK, BIANCHI, *B.* **32**, 2284). — Gelbe Nadeln (aus Äther-Ligroin). F: 129—130° (H., B.). Löslich in Alkohol und Äther mit bläulicher Fluorescenz (H., B.).

3. ***2-Methyl-4.5-diphenyl-Δ²-imidazolin*** $C_{16}H_{16}N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\text{—}N \\ C_6H_5\cdot HC\cdot NH \end{matrix}{>}C\cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge bei der Destillation von inakt. α.α'-Diphenyl-äthylendiamin-hydrochlorid (Bd. XIII, S. 249) mit entwässertem Natriumacetat (FEIST, ARNSTEIN, *B.* **28**, 3177). In geringer Menge beim Erhitzen von N.N'-Diacetyl-α.α'-diphenyl-äthylendiamin im Chlorwasserstoffstrom auf 260° (F., A.). — Prismen. F: 162°.

4. ***4-[2.4-Dimethyl-phenyl]-3.4-dihydro-chinazolin*** $C_{16}H_{16}N_2$ = $C_6H_4{<}{}^{CH[C_6H_3(CH_3)_2]\cdot NH}_{N\text{=========}CH}$.

2-Brom-4-[2.4-dimethyl-phenyl]-3.4-dihydro-chinazolin $C_{16}H_{15}N_2Br$ = $C_6H_4{<}{}^{CH[C_6H_3(CH_3)_2]\cdot NH}_{N\text{=========}CBr}$. *B.* Aus 2-Thion-4-[2.4-dimethyl-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydrochinazolin (Syst. No. 3571) und Brom in Essigsäure unter Kühlung (DRAWERT, *B.* **32**, 1264). — Krystalle (aus Alkohol). F: 170—171°. — $C_{16}H_{15}N_2Br + HBr$. Gelbliche Blättchen. F: 232° bis 233° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Eisessig.

5. ***4.6 (bezw. 5.7)-Dimethyl-2-p-tolyl-benzimidazol*** $C_{16}H_{16}N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Beim Behandeln von 5-Nitro-4-p-toluylamino-m-xylol (Bd. XII, S. 1128)

I. CH₃ / CH₃· / N / NH / C·C₆H₄·CH₃   II. CH₃ / CH₃· / NH / N / C·C₆H₄·CH₃

mit Zinn und Salzsäure (BRÜCKNER, *A.* **205**, 125; HÜBNER, *A.* **210**, 333). — Nadeln (aus Alkohol). F: 217°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser. — Wird beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 130° nicht angegriffen. — $C_{16}H_{16}N_2 + HCl$. Nadeln. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. — $C_{16}H_{16}N_2 + HNO_3$. Nadeln. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. — $2C_{16}H_{16}N_2 + H_2SO_4$. Nadeln. Leichter löslich in Alkohol als in Wasser.

6. ***1.4.5.8.9.10-Hexahydro-2.3; 6.7-dibenzo-1.8-naphthyridin, 1.2.3.4.1'.4'-Hexahydro-[chinolino-2'.3': 2.3-chinolin]***[1], ***Hexahydronaphthinolin*** $C_{16}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von Tetrahydronaphthinolin (S. 263) mit Natrium in siedendem Alkohol (REISSERT, *B.* **27**, 2259). — Nadeln mit $^1/_2 H_2O$ (aus verd. Alkohol). F: 128°. Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

(Formel: C_6H_4-Ring —CH_2—CH—CH_2— C_6H_4-Ring; NH—CH—NH)

6. 3-Phenyl-5-styryl-pyrazolidin $C_{17}H_{18}N_2$ = $C_6H_5\cdot CH:CH\cdot HC\cdot NH\cdot NH$ (mit H_2C——$CH\cdot C_6H_5$).

a) **3-Phenyl-5-styryl-pyrazolidin von Minunni, Ciusa,** *G.* **34 II**, 375. *B.* Bei der Reduktion des α-Oxaminooxims aus Dibenzalaceton (Bd. XV, S. 48) mit Natrium und siedendem Amylalkohol (MINUNNI, CIUSA, *G.* **34** II, 375). — Öl. Erstarrt nicht bei —20° (M., C., *G.* **34** II, 375). — Hydrochlorid. Hygroskopisches Pulver (M., C., *G.* **34** II, 375). — $2C_{17}H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver. F: 225° (M., C., *R. A. L.* [5] **14** II, 423). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (M., C., *G.* **34** II, 375).

Benzoylderivat $C_{24}H_{22}ON_2 = C_{17}H_{17}N_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dem vorhergehenden 3-Phenyl-5-styryl-pyrazolidin beim Schütteln mit Benzoylchlorid und verd. Kalilauge (M., C., *G.* **34** II, 375). — Nadeln (aus Alkohol). F: 209—210°.

b) **3-Phenyl-5-styryl-pyrazolidin von Minunni, Ciusa,** *R. A. L.* [5] **14** II, 422. *B.* Beim Behandeln des β-Oxaminooxims aus Dibenzalaceton mit Natrium und siedendem Amylalkohol (MINUNNI, CIUSA, *R. A. L.* [5] 14 II, 422). — Öl. Schwer löslich in Äther. — Hydrochlorid. Pulver. F: 234°. Geht an der Luft in eine gelbliche, viscose Masse über. — Chloroplatinat. Gelbrote Prismen. F: 268°.

Benzoylderivat $C_{24}H_{22}ON_2 = C_{17}H_{17}N_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. Nadeln (aus Essigester + Alkohol). F: 290° (M., C., *R. A. L.* [5] 14 II, 423). Sehr leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwer in Essigester und Tetrachlorkohlenstoff, sehr schwer in Äther, Benzol und Ligroin.

7. Stammkerne $C_{19}H_{22}N_2$.

1. ***γ-[3-Vinyl-piperidyl-(4)]-α-[chinolyl-(4)]-α-propylen*** $C_{19}H_{22}N_2$, Formel I.

γ-[1-Methyl-3-vinyl-piperidyl-(4)]-α-[chinolyl-(4)]-α-propylen, des-Methyldesoxycinchonin[2], **des-Methyldesoxycinchonidin**[2]) $C_{20}H_{24}N_2$, Formel II. *B.* Beim

I. $CH_2:CH\cdot HC$—CH—CH_2; CH_2; CH_2; H_2C—NH $CH:CH\cdot C_9H_6N$

II. $CH_2:CH\cdot HC$—CH——CH_2; CH_2; CH_2; H_2C—$N\cdot CH_3$ (Pi) $CH:CH\cdot C_9H_6N$

Stehenlassen einer Lösung von Desoxycinchonin-Chld-jodmethylat (S. 249) oder von Desoxycinchonidin-Chld-jodmethylat (S. 250) mit überschüssiger Natronlauge (KOENIGS, HÖPPNER, *B.* **31**, 2355, 2357). — Nadeln (aus Ligroin). F: 64—65°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Ligroin. Die verdünnte schwefelsaure Lösung fluoresciert blau. Zeigt in alkoh. Lösung schwache Rechtsdrehung. Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung ein (aus verd. Alkohol in Nadeln krystallisierendes) Doppelsalz. — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in eiskalter verdünnter Schwefelsäure entstehen Cinchoninsäure (Bd. XXII, S. 74) und N-Methyl-d-cincholoiponsäure, die durch Esterifizierung und Behandlung des Diäthylesters mit Methyljodid N-Methyl-[d-β-cincholoiponsäure]-diäthylester-jodmethylat (Bd. XXII, S. 129) liefert. Beim Erhitzen mit 20%iger Phosphorsäure im Rohr wird Lepidin (Bd. XX, S. 395) gebildet. — $C_{20}H_{24}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Krystalle. Wird bei 200° schwarz, ohne zu schmelzen.

Pi-Hydroxymethylat $C_{21}H_{28}ON_2 = (HO)(CH_3)_2NC_5H_8(CH:CH_2)\cdot CH_2\cdot CH:CH\cdot C_9H_6N$. — Jodid $C_{21}H_{27}N_2\cdot I$. *B.* Beim Behandeln von des-Methyldesoxycinchonidin mit Methyljodid in Methanol (K., H., *B.* **31**, 2356). Farblose Prismen (aus Wasser oder Methanol). Zersetzt sich gegen 251°.

2. ***5-Äthyl-2-lepidyliden-chinuclidin, [5-Äthyl-chinuclidyliden-(2)]-[chinolyl-(4)]-methan, ω-Dihydrocinchen*** $C_{19}H_{22}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Hydrocinchoninchlorid (S. 222) mit absolut-alkoholischer Kalilauge (KOENIGS, HOERLIN, *B.* **27**, 2291; K., *B.* **28**,

($C_2H_5\cdot HC$—CH— CH_2; CH_2; CH_2; H_2C—N——$C:CH\cdot C_9H_6N$)

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.
[2]) Zur Bezeichnung „des" vgl. WILLSTÄTTER, *A.* **317**, 268.

3146; *J. pr.* [2] 61, 44; vgl. K., *B.* 27, 1504). — Blättchen (aus 50%igem Methanol). F: 145° (K., H.). — Zerfällt beim Erhitzen mit 25%iger Phosphorsäure im Rohr auf 170° bis 180° in Lepidin und Cincholoipon (Bd. XXII, S. 11) (K., *B.* 27, 1504). Siedende konzentrierte Bromwasserstoffsäure spaltet kein Ammoniak ab (K., *B.* 27, 1504). — $C_{19}H_{22}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 130°). Gelbrote, mikroskopische Tafeln (aus verd. Salzsäure). Schmilzt noch nicht bei 265°; sehr schwer löslich (K., *J. pr.* [2] 61, 45). — Pikrat. Krystalle (aus Alkohol). F: 197°; sehr schwer löslich in Alkohol (K., *J. pr.* [2] 61, 45). — Saures Tartrat. Krystalle. Schwer löslich (K., H.).

[5-(α-Brom-äthyl)-chinuclidyliden-(2)]-[chinolyl-(4)]-methan, Hydrobromcinchen $C_{19}H_{21}N_2Br = NC_7H_{10}(CHBr \cdot CH_3):CH \cdot C_9H_6N$. *B.* Beim Stehenlassen von Cinchen (S. 266) mit Bromwasserstoffsäure (im Eis-Kochsalz-Gemisch gesättigt) (Comstock, Koenigs, *B.* 20, 2522). — Krystalle (aus Äther). Monoklin sphenoidisch (Muthmann; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 928). Schmilzt unscharf bei 105—116°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Essigester und Benzol, schwer in Ligroin. Leicht löslich in verd. Bromwasserstoffsäure.

[5-(α.β-Dibrom-äthyl)-chinuclidyliden-(2)]-[chinolyl-(4)]-methan, Cinchendibromid $C_{19}H_{20}N_2Br_2 = NC_7H_{10}(CHBr \cdot CH_2Br):CH \cdot C_9H_6N$. *B.* Entsteht in zwei diastereoisomeren Formen beim Behandeln von Cinchen (S. 266) mit Brom in Chloroform; aus der Lösung des Isomerengemisches in heißer verdünnter Bromwasserstoffsäure scheidet sich beim Erkalten das bromwasserstoffsaure Salz der α-Form aus, während das Salz der β-Form gelöst bleibt und durch Einengen der Mutterlauge ausgefällt wird (Comstock, Koenigs, *B.* 19, 2858; 20, 2512).

a) Niedrigerschmelzende Form, α-Cinchendibromid. Krystalle (aus Äther). Monoklin sphenoidisch (Muthmann, *B.* 20, 2513; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 929). F: 113° (C., K., *B.* 19, 2859). Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge Dehydrocinchen (S. 273) (C., K., *B.* 19, 2859). — Nitrat. Krystalle. Schwer löslich in kalter verdünnter Salpetersäure (C., K., *B.* 20, 2514). — Zinkchlorid-Doppelsalz. Nadeln. F: ca. 250° (Zers.) (C., K., *B.* 20, 2514).

b) Höherschmelzende Form, β-Cinchendibromid. Krystalle (aus Äther). Rhombisch bisphenoidisch (Muthmann, *B.* 20, 2513; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 929). F: 133—134° (C., K., *B.* 20, 2513). Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge Dehydrocinchen (C., K., *B.* 20, 2514). — Nitrat. Gelatinös (C., K., *B.* 20, 2514). — Zinkchlorid-Doppelsalz. Nadeln. F: ca. 250° (Zers.) (C., K., *B.* 20, 2514).

3. ***5-Äthyliden-2-lepidyl-chinuclidin, [5-Äthyliden-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-methan*** $C_{19}H_{22}N_2$, s. nebenstehende Formel.

[5-Äthyliden-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-chlormethan, Apocinchoninchlorid $C_{19}H_{21}N_2Cl = NC_7H_{10}(:CH \cdot CH_3) \cdot CHCl \cdot C_9H_6N$. *B.* Beim Erhitzen von bei 100° getrocknetem Apocinchonin-mono-hydrochlorid (Syst. No. 3513) mit Phosphorpentachlorid in Chloroform im Wasserbad (v. Pecsics, *M.* 23, 447). — Weiße, amorphe Masse. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne flüssig zu werden. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol).

4. ***5-Vinyl-2-lepidyl-chinuclidin, [5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-methan, ms-Dihydrocinchen*** $C_{19}H_{22}N_2$, Formel I. Existiert in zwei, sterisch dem Cinchonin und dem Cinchonidin entsprechenden diastereoisomeren Formen, die sich durch räumliche Anordnung an dem mit * bezeichneten Kohlenstoffatom unterscheiden (vgl. Rabe, *A.* 373 [1910], 90).

I. (Formel; Chld, Ch)

a) ***[5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-methan vom Schmelzpunkt 90—92° (sterisch dem Cinchonin entsprechend), Desoxycinchonin*** $C_{19}H_{22}N_2$, Formel I (s. o.). *B.* Beim Behandeln von Cinchoninchlorid (S. 250) mit Eisenfeile und verd. Schwefelsäure (Koenigs, *B.* 28, 3145). — Krystalle (aus Äther oder Ligroin). F: 90—92°; leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln (K., *B.* 28, 3146). Ist in alkoh. Lösung rechtsdrehend (K., *B.* 28, 3146; 29, 373). — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat + Schwefelsäure scheint eine Säure $C_{18}H_{20}O_2N_2$ (Desoxycinchotenin?) zu entstehen; Kochen mit konz. Bromwasserstoffsäure bewirkt keine Zersetzung; beim Erhitzen mit 25%iger Phosphorsäure im Rohr auf 180° entsteht etwas Lepidin (K., *B.* 28, 3144, 3146). Stark giftig (Tappeiner, *B.* 31, 2358). — $C_{19}H_{22}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Warzen (aus verd. Salzsäure). Schwer löslich in siedender verdünnter Salzsäure (K., *B.* 28, 3146).

Desoxycinchonin-Chld-hydroxymethylat $C_{20}H_{26}ON_2 = (HO)(CH_3)NC_7H_{11}(CH:CH_2) \cdot CH_2 \cdot C_9H_6N$. — Jodid $C_{20}H_{25}N_2 \cdot I$. *B.* Aus Desoxycinchonin und Methyljodid in Methanol

bei Zimmertemperatur (KOENIGS, HÖPPNER, *B.* 31, 2357). Farblose Krystalle (aus Wasser). F: 176°. Geht beim Stehenlassen mit Natronlauge in des-Methyldesoxycinchonin (S. 248) über.

[5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-chlormethan, Cinchoninchlorid $C_{19}H_{21}N_2Cl = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CHCl\cdot C_9H_6N$. *B.* Aus (bei 110° getrocknetem) Cinchonin-mono-hydrochlorid (Syst. No. 3513) beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 50—60° (KOENIGS, *B.* 13, 286; COMSTOCK, K., *B.* 17, 1985) oder glatter beim Kochen mit Phosphorpentachlorid in Chloroform (C., K., *B.* 25, 1545; SKRAUP, ZWERGER, *M.* 21, 542). — Nadeln mit $2H_2O$ (aus verd. Alkohol) (K., *B.* 13, 286); wird beim Aufbewahren im Exsiccator wasserfrei (S., Z.). Rhombisch bisphenoidisch (BODEWIG, *Z. Kr.* 5, 570; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 928). Schmilzt wasserhaltig bei 72° (K., *B.* 14, 1854), wasserfrei bei ca. 110° (RABE, *A.* 373 [1910], 102). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwer in siedendem Wasser (K., *B.* 13, 286). $[\alpha]_D^{20}$: +48,8° [absol. Alkohol; c = 0,6 (wasserhaltige Verbindung)] (S., Z.). — Liefert bei der Reduktion mit Eisenfeile in verd. Schwefelsäure Desoxycinchonin (K., *B.* 28, 3145; vgl. SCHÖPF, *A.* 465 [1928], 127). Sättigt man eine Lösung von Cinchoninchlorid in Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) mit Bromwasserstoff bei —17° und läßt bei Zimmertemperatur stehen, so bildet sich Hydrobromcinchoninchlorid (S. 222) (C., K., *B.* 25, 1546). Durch mehrtägiges Stehenlassen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Fällen der verd. Lösung mit Ammoniak erhält man eine weiße, amorphe, nicht näher beschriebene Verbindung (Hydrojodcinchoninchlorid), die beim Aufbewahren oder Kochen mit wäßr. Phosphorsäure Formaldehyd abspaltet (K., HÖPPNER, *B.* 31, 2359). Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge entsteht Cinchen (S. 266) (K., *B.* 14, 103, 1854; C., K., *B.* 17, 1985). — $C_{19}H_{21}N_2Cl + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 213—214° (S., Z.). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol (S., Z.).

b) ***[5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-methan vom Schmelzpunkt 61° (sterisch dem Cinchonidin entsprechend), Desoxycinchonidin*** $C_{19}H_{22}N_2$, Formel I (S. 249). *B.* Beim Behandeln von Cinchonidinchlorid (s. u.) mit Eisenfeile und verd. Schwefelsäure (KOENIGS, *B.* 29, 373). — Tafeln (aus Äther oder Ligroin). F: 61°; in alkoh. Lösung linksdrehend (K.). Stark giftig (TAPPEINER, *B.* 31, 2358). — $C_{19}H_{22}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser (K.).

Desoxycinchonidin-Chld-hydroxymethylat $C_{20}H_{26}ON_2 = (HO)(CH_3)NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH_2\cdot C_9H_6N$. — Jodid $C_{20}H_{25}N_2\cdot I$. *B.* Man läßt Desoxycinchonidin mit Methyljodid in Methanol im Dunkeln stehen (KOENIGS, HÖPPNER, *B.* 31, 2355). Farblose Krystalle (aus Methanol). F: 167—168° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Chloroform, ziemlich schwer in Methanol. Geht durch Einw. von Natronlauge in des-Methyldesoxycinchonidin (S. 248) über.

[5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-chlormethan, Cinchonidinchlorid $C_{19}H_{21}N_2Cl = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CHCl\cdot C_9H_6N$. *B.* Beim Erwärmen von (bei 110° getrocknetem) Cinchonidin-mono-hydrochlorid mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 50—60° (COMSTOCK, KOENIGS, *B.* 17, 1986) oder mit Phosphorpentachlorid in Chloroform (C., K., *B.* 18, 2379). — Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 108—109° (C., K., *B.* 17, 1987). In alkoh. Lösung rechtsdrehend (K., *B.* 29, 373). — Gibt bei Behandlung mit Eisen und verd. Schwefelsäure Desoxycinchonidin (s. o.) (K., *B.* 29, 373). Geht beim Kochen mit alkoh. Kalilauge in Cinchen (S. 266) über (C., K., *B.* 17, 1987; 18, 1219).

5. ***Bis-[1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(6)]-methan, 6.6'-Methylen-bis-tetrahydrochinolin*** $C_{19}H_{22}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von N.N'-Methylen-bis-tetrahydrochinolin (Bd. XX, S. 268) mit verd. Schwefelsäure oder verd. Salzsäure (WEERMAN, *R.* 25, 263). — Gelbliche Nadeln (aus Äther oder Alkohol). F: 130°. — $C_{19}H_{22}N_2 + 2HCl$. Gelbliche Nadeln (aus Äther oder Alkohol). F: 255° (Zers.).

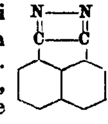
Dibenzolsulfonylderivat $C_{31}H_{30}O_4N_2S_2 = C_{19}H_{20}N_2(SO_2\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 6.6'-Methylen-bis-tetrahydrochinolin und Benzolsulfonsäurechlorid in verd. Natronlauge auf dem Wasserbad (WEERMAN, *R.* 25, 264). — Nadeln (aus Alkohol oder Aceton). F: 185—186°.

8. **3.7-Di-n-amyl-2.6-di-n-hexyl-1.5-phenanthrolin** $C_{34}H_{52}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus m-Phenylendiamin-hydrochlorid und Önanthol in Alkohol auf dem Wasserbad (v. MILLER, GERDEISSEN, *B.* 24, 1731). Entsteht auch beim Kochen von 5(oder 7)-Amino-3-n-amyl-2-n-hexyl-chinolin (Bd. XXII, S. 458) mit Önanthol in alkoho-

lisch-wäßriger Salzsäure (v. M., G.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 50—51°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Petroläther und Eisessig, ziemlich schwer in kaltem Alkohol. — $C_{24}H_{32}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangegelbe Nadeln. Zersetzt sich gegen 201°. — Pikrat $C_{24}H_{32}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 104°.

L. Stammkerne $C_nH_{2n-18}N_2$.

1. Acenaphthenchinon-azin $C_{12}H_8N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei ¾-stündigem Kochen von 4 g Acenaphthenchinon in 500—600 cm³ 95%igem Alkohol mit 3,2 g Hydrazinsulfat in wenig Wasser (FRANCESCONI, PIRAZZOLI, *G.* 33 I, 48). — Gelbe Prismen. F: 164°. Leicht löslich in Chloroform und Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Benzol. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine violette Färbung.

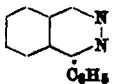


2. Stammkerne $C_{14}H_{10}N_2$.

1. ***4-Phenyl-cinnolin*** $C_{14}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α-Phenyl-α-[2-amino-phenyl]-äthylen bei der Einw. von Natriumnitrit in salzsaurer Lösung oder von Amylnitrit in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung (STOERMER, FINCKE, *B.* 42, 3124, 3125). In geringerer Menge beim Behandeln von β-Brom-α-phenyl-α-[2-amino-phenyl]-äthylen mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung (ST., F.). — Schwefelgelbe Krystalle (aus Ligroin). F: 67—67,5°. Unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin und heißem Wasser. Löslich in verd. Säuren mit hellgelber Farbe. — Wird von Chromessigsäure nicht angegriffen. Liefert beim Behandeln mit Kaliumpermanganat-Lösung in der Wärme 5-Phenyl-pyridazin-dicarbonsäure-(3.4) (Syst. No. 3672). — $C_{14}H_{10}N_2 + HCl + H_2O$. Gelbe Krystalle. F: ca. 130° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther. Wird durch Wasser teilweise hydrolysiert. — Hydrobromid. Hellgelbe Krystalle. F: 202—204°. — $2C_{14}H_{10}N_2 + HI$. Orangefarbene Nadeln. F: 93—95°. Sehr schwer löslich in Äther, schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Chloroform. Die Lösungen in Äther, Alkohol und Wasser sind hellgelb; die Lösung in Chloroform ist rotbraun und wird durch viel Wasser entfärbt. Zersetzt sich an der Luft unter Schwarzfärbung. — $C_{14}H_{10}N_2 + HI$. Rote Krystalle. Zersetzt sich oberhalb 150°. Sehr schwer löslich in Äther, schwer in Wasser und Chloroform, leicht in Alkohol und Nitrobenzol. Die Lösungen in Äther, Alkohol und Wasser sind hellgelb bis gelb; die Lösungen in Chloroform und Nitrobenzol sind rotbraun und werden durch viel Wasser entfärbt. Zersetzt sich an der Luft unter Schwarzfärbung. — $C_{14}H_{10}N_2 + H_2SO_4$. Goldgelbe Krystalle. F: 181—182°. Schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Ligroin. Ziemlich leicht löslich in verd. Schwefelsäure. — $C_{14}H_{10}N_2 + HNO_3$. Hellgelbe Nadeln. F: 156—157°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer bis unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol und Schwefelkohlenstoff. — $C_{14}H_{10}N_2 + AgNO_3$. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 260° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol und Wasser. — $2C_{14}H_{10}N_2 + 2HCl + AuCl_3$. Goldgelbe Krystalle. F: 145—147°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol. Geht beim Erwärmen mit Wasser in das folgende Salz über. — $C_{14}H_{10}N_2 + HCl + AuCl_3$. Hellgelbes Pulver. Schmilzt oberhalb 158° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. Liefert beim Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Alkohol das vorhergehende Salz. — $2C_{14}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellbraune Krystalle. Schmilzt noch nicht bei 300°. — Pikrat $C_{14}H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 156—158°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther und Benzol.

Mono-hydroxymethylat $C_{15}H_{14}ON_2 = NC_8H_5(C_6H_5)N(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 4-Phenyl-cinnolin mit Methyljodid in Methanol im Rohr im Wasserbad (STOERMER, FINCKE, *B.* 42, 3127). — Chlorid. Hellgelbe Blättchen. Beginnt bei 70° sich zu zersetzen; die Zersetzung wird bei 115—120° stärker; die gelbliche Substanz wird dann wieder fest, um sich bei 215—220° zu zersetzen. Sehr leicht löslich in Wasser. — Jodid $C_{15}H_{13}N_2\cdot I$. Rote Nadeln (aus Methanol). Zersetzt sich bei 220° unter Abspaltung von Methyljodid. Unlöslich in Benzol; löslich in heißem Wasser mit blaßgelber, in warmem Eisessig mit rotbrauner Farbe. Die rote bis violettrote Lösung in Chloroform wird durch Schütteln mit viel Wasser entfärbt. Die alkoh. Lösung wird auf Zusatz von Natronlauge zunächst grün, dann blaugrün und blau.

2. ***1-Phenyl-phthalazin*** $C_{14}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Kochen von 4-Chlor-1-phenyl-phthalazin mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor (LIECK, *B.* 38, 3923). — Säulen (aus Äther). F: 142° bis 143°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Reduk-



tion mit Natriumamalgam 1-Phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-phthalazin. — $C_{14}H_{10}N_2 + HI$. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 170—180°. — $2C_{14}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Orangegelbe Krystalle. F: 223° (Zers.). Schwer löslich. — Pikrat $C_{14}H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: 180°.

4-Chlor-1-phenyl-phthalazin $C_{14}H_9N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-phthalazon-(4) mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (Lieck, *B.* **38**, 3922). — Blättchen (aus Alkohol). F: 160—161°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und Chloroform, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin und Wasser. — Beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) entsteht 4-Jod-1-phenyl-phthalazin, beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor 1-Phenyl-phthalazin. Liefert beim Erwärmen mit Anilin 4-Anilino-1-phenyl-phthalazin (Syst. No. 3720).

4-Jod-1-phenyl-phthalazin $C_{14}H_9N_2I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 4-Chlor-1-phenyl-phthalazin mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) (Lieck, *B.* **38**, 3922). — Nadeln (aus Alkohol). F: 188—189° (Zers.).

3. ***2-Phenyl-chinazolin*** $C_{14}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten bei der Destillation von N-[2-Amino-benzyl]-benzamid (Gabriel, Jansen, *B.* **23**, 2810). Beim Erhitzen von 2-Benzamino-benzaldehyd mit alkoh. Ammoniak auf 100° (Bischler, Lang, *B.* **28**, 288). — Nadeln (aus Alkohol). F: 101° (B., L.). Siedet oberhalb 300° (B., L.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (B., L.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromessigsäure 2-Phenyl-chinazolon-(4) (Syst. No. 3572) (B., L.). — $C_{14}H_{10}N_2 + HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (B., L.). Wird durch warmes Wasser hydrolysiert (B., L.; G., J.). — Pikrat $C_{14}H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (B., L.).

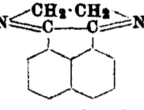
4. ***4-Phenyl-chinazolin*** $C_{14}H_{10}N_2$, Formel I. *B.* Beim Erhitzen von 4-Phenyl-chinazolin-carbonsäure-(2) auf 100—102° (Bischler, Barad, *B.* **25**, 3093, 3097). — Pikrat $C_{14}H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 178°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.

2-Chlor-4-phenyl-chinazolin $C_{14}H_9N_2Cl$, Formel II. *B.* Bei kurzem Kochen von 4-Phenyl-chinazolon-(2) mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid (Gabriel, Stelzner, *B.* **29**, 1310). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 113°. — Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor entsteht 4-Phenyl-3.4-dihydro-chinazolin (S. 239).

5. ***2-Phenyl-chinoxalin*** $C_{14}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von o-Phenylendiamin mit ω-Brom-acetophenon (Hinsberg, *A.* **292**, 246) oder Isonitroso-acetophenon (O. Fischer, Römer, *B.* **41**, 2350) in alkoh. Lösung. Beim Erhitzen von 2-[2-Carboxy-phenyl]-chinoxalin (Syst. No. 3651) auf 320—350° (O. Fischer, Schindler, *B.* **39**, 2243). — Nadeln (aus Alkohol), Nadeln oder Prismen (aus Petroläther). F: 78° (H.; F., Sch.). Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform, schwerer in Petroläther und Wasser (F., Sch.). Die Lösungen in konz. Schwefelsäure und in konz. Salzsäure sind gelb (F., Sch.).

6. ***Stammkern*** $C_{14}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Betrabet, Chakravarti, *C.* **1930** II, 3025. — *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem o-Phenylendiamin mit Phthalaldehyd in wäßr. Lösung (Thiele, Falk, *A.* **347**, 125). — Nadeln (aus Benzol). F: 210°; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, außer in Ligroin und Petroläther (Th., F.). — Bei der Oxydation mit Permanganat in Schwefelsäure oder Essigsäure entsteht 1(CO).2-Benzoylen-benzimidazol (Syst. No. 3573) (Th., F.). — Hydrochlorid. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser; sehr schwer löslich in verd. Salzsäure (Th., F.). — Sulfat. Blättchen. Schwer löslich (Th., F.). — $2C_{14}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (Th., F.).

7. ***7-β(oder γ)-Pyridyl-chinolin*** $C_{14}H_{10}N_2$, Formel III oder IV. *B.* Bei der Destillation des Silbersalzes der 5(oder 4)-[Chinolyl-(7)]-pyridin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3651) (O. Fischer, van Loo, *B.* **19**, 2475). — Prismen (aus Äther). F: 104°. — $2C_{14}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Nadeln.



8. ***2.3-[Naphthylen-(1.8)]-5.6-dihydro-pyrazin*** $C_{14}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Acenaphthenchinon mit Äthylendiamin in Eisessig (AMPOLA, RECCHI, *R. A. L.* [5] **8** I, 213). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 143°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich. Unlöslich in Alkalien, leicht löslich in Mineralsäuren. — Läßt sich durch Natrium und Alkohol nicht reduzieren. Beim Versetzen der Lösung in Chloroform mit Brom entsteht eine gelbe Verbindung $C_{14}H_{10}N_2Br_2$, die schon beim Aufbewahren an der Luft oder beim Erwärmen Brom abgibt unter Rückbildung von 2.3-[Naphthylen-(1.8)]-5.6-dihydro-pyrazin und beim Kochen in Essigester unter HBr-Abspaltung in x-Brom-{2.3-[naphthylen-(1.8)]-5.6-dihydro-pyrazin} (s. u.) übergeht. — $2C_{14}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (aus Essigsäure). Zersetzt sich beim Erhitzen. Schwer löslich in Alkohol; wird durch Wasser leicht zersetzt. — Pikrat $C_{14}H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 210°.

x-Brom-{2.3-[naphthylen-(1.8)]-5.6-dihydro-pyrazin} $C_{14}H_9N_2Br$. *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Gelbe Krystalle. Schmilzt bei hoher Temperatur; löslich in Alkohol und verd. Essigsäure (A., R., *R. A. L.* [5] **8** I, 215). — Liefert bei der Behandlung mit verd. Kalilauge in der Wärme 2.3-[Naphthylen-(1.8)]-5.6-dihydro-pyrazin zurück.

9. ***1(CH₂).2-Benzylen-benzimidazol*** $C_{14}H_{10}N_2$, Formel I. Die früher als solches beschriebene Verbindung ist von BETRABET, CHAKRAVARTI (*C.* **1930** II, 3025) als Verbindung der Formel II erkannt und demgemäß unter No. 6 (S. 252) eingeordnet worden.

I. (Formel) II. $C_6H_4<{N:CH \atop N:CH}>C_6H_4$

10. ***[Indolo-3'.2':2.3-indol]*** [1]), ***Dindol*** $C_{14}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. Über eine Verbindung $C_{14}H_{10}N_2$, die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] als Dindol erkannt worden ist, s. Bd. VII, S. 766.

3. Stammkerne $C_{15}H_{12}N_2$.

1. ***3.4(bezw. 4.5)-Diphenyl-pyrazol*** $C_{15}H_{12}N_2 = {C_6H_5\cdot C — C\cdot C_6H_5 \atop HC\cdot NH\cdot N}$ bezw. ${C_6H_5\cdot C = C\cdot C_6H_5 \atop HC:N\cdot NH}$.

1.3.4-Triphenyl-pyrazol $C_{21}H_{16}N_2 = {C_6H_5\cdot C — C\cdot C_6H_5 \atop HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N}$. *B.* Bei der Destillation von 1.3.4.6-Tetraphenyl-1.2-dihydro-pyridazin (S. 321) (SMITH, *A.* **289**, 332). Bei der Destillation der Verbindung $(C_{28}H_{22}N_2)_x$ (Bd. XV, S. 115) im Vakuum (JAPP, TINGLE, *Soc.* **71**, 1148). — Prismen (aus Eisessig), Nadeln (aus Alkohol). F: 185°; sehr leicht löslich in Benzol, schwer in kaltem Eisessig, sehr schwer in Alkohol und Ligroin (S.). Unlöslich in verd. Säuren (S.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (S.).

1.4.5-Triphenyl-pyrazol $C_{21}H_{16}N_2 = {C_6H_5\cdot C = C\cdot C_6H_5 \atop HC:N\cdot N\cdot C_6H_5}$. *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol Phenylhydrazin mit 1 Mol α.β-Dibenzoyl-styrol (F: 129°) (Bd. VII, S. 835) in Alkohol im Rohr auf 100° (JAPP, KLINGEMANN, *Soc.* **57**, 708; J., TINGLE, *Soc.* **71**, 1143). Bei der Destillation von 1.4.5-Triphenyl-pyrazol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3651) (BISCHLER, *B.* **26**, 1889). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 206° (J., K.), 212° (B.). Siedet unzersetzt bei ca. 400°; schwer löslich in heißem Alkohol und Äther, leichter in heißem Benzol, leicht in Chloroform und heißem Eisessig (B.). Ziemlich leicht löslich in konz. Salzsäure und Schwefelsäure (B.).

2. ***3.5-Diphenyl-pyrazol*** $C_{15}H_{12}N_2 = {HC — C\cdot C_6H_5 \atop C_6H_5\cdot C\cdot NH\cdot N}$. *B.* Beim Kochen von Phenyl-benzoyl-acetylen mit Hydrazinsulfat und Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung (MOUREU, BRACHIN, *C. r.* **136**, 1264; *Bl.* [3] **31**, 173). Bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf ω-[α-Oxy-benzal]-acetophenon (Bd. VII, S. 769) (KNORR, DUDEN, *B.* **26**, 115) oder ω-[α-Äthoxy-benzal]-acetophenon (Bd. VIII, S. 194) (J. WISLICENUS, *A.* **308**, 254; vgl. RUHEMANN, WATSON, *Soc.* **85**, 462) in alkoh. Lösung. Bei der Einw. von Semicarbazid auf ω-[α-Oxy-benzal]-acetophenon (POSNER, *B.* **34**, 3984) oder ω-[α-Äthoxy-benzal]-acetophenon (WI., *A.* **308**, 255; vgl. R., WA., *Soc.* **85**, 462) in wäßrig-alkoholischer Lösung. Beim Erhitzen von Dibenzoylmethan-monosemicarbazon (Bd. VII, S. 771) mit alkoh. Salzsäure

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

(Wi., *A.* **308**, 257). — Nadeln (aus Methanol oder Benzol), Prismen (aus Alkohol). F: 199° bis 200° (Wi.; M., B.), 200° (P.). Siedet bei gewöhnlichem Druck fast unzersetzt; Kp_{155}: 347° (korr.) (K., D.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (P.), schwer in Petroläther (M., B.). — $C_{15}H_{12}N_2 + HCl$. Prismen (aus Alkohol) oder Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). F: 232—233° (Wi.).

1.3.5-Triphenyl-pyrazol $C_{21}H_{16}N_2$ = $\begin{matrix} HC & \text{——} & C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot & & \overset{\|}{N} \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von Phenyl-benzoyl-acetylen mit Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (Moureu, Brachin, *C. r.* **136**, 1264; *Bl.* [3] **31**, 175). Aus ω-[α-Oxy-benzal]-acetophenon (Bd. VII, S. 769) und Phenylhydrazin beim Erhitzen bis fast zum Sieden (Knorr, Laubmann, *B.* **21**, 1206) oder bei 1 bis 2-tägigem Aufbewahren in Eisessig bei Zimmertemperatur (Wislicenus, *A.* **308**, 253). Aus ω-[α-Äthoxy-benzal]-acetophenon (Bd. VIII, S. 194) und Phenylhydrazin in Eisessig bei Zimmertemperatur (Wi., *A.* **308**, 254; vgl. Ruhemann, Watson, *Soc.* **85**, 462). Aus 1.3.5-Triphenyl-pyrazol-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3651) durch längeres Kochen am Rückflußkühler (Seidel, *J. pr.* [2] **58**, 153). — Nadeln oder Tafeln (aus Äther). F: 139,5° (M., Br.), 137—138° (K., L.), 136,5—137,5° (Wi.). Krystallisiert aus verd. Alkohol in alkoholhaltigen Blättchen (K., L.; vgl. M., Br.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht in Chloroform, Benzol und Eisessig; unlöslich in verd. Säuren, löslich in konz. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure (K., L.). — Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht 1.3.5-Triphenyl-Δ^2-pyrazolin (K., L.). Wird von 20%iger Salzsäure selbst bei ca. 300° nicht angegriffen (K., L.). Beim Erhitzen mit Benzoylchlorid im Rohr auf 250—260° entsteht 1.3.5-Triphenyl-4-benzoyl-pyrazol (Syst. No. 3577) (Balbiano, Marchetti, *G.* **24** I, 12).

2-Methyl-1.3.5-triphenyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{22}H_{20}ON_2$ = $\begin{matrix} HC & \text{——} & C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot & & \overset{\|}{N}(CH_3)\cdot OH \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC & = & C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot \overset{|}{C}:N(C_6H_5)(OH)\cdot & & \overset{|}{N}\cdot CH_3 \end{matrix}$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 1.3.5-Triphenyl-pyrazol mit überschüssigem Methyljodid und Methanol auf 110° (Knorr, Laubmann, *B.* **21**, 1207). — Bei der Reduktion des Jodids mit Natrium und Alkohol entsteht 2-Methyl-1.3.5-triphenyl-pyrazolidin. — Jodid $C_{22}H_{19}N_2\cdot I$. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 176° unter Zerfall in Methyljodid und 1.3.5-Triphenyl-pyrazol. Unlöslich in Äther und Benzol, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, löslich in Alkohol und Chloroform; unlöslich in Alkalilaugen.

4-Brom-1.3.5-triphenyl-pyrazol $C_{21}H_{15}N_2Br$ = $\begin{matrix} BrC & \text{——} & C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot & & \overset{\|}{N} \end{matrix}$. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 1.3.5-Triphenyl-pyrazol in Chloroform mit Brom (Knorr, Laubmann, *B.* **21**, 1207, 1208). — Nadeln (aus Alkohol). F: 142°. Leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol. Unlöslich in verd. Säuren. — Spaltet beim Kochen mit wäßriger oder alkoholischer Kalilauge kein Brom ab.

4(?)-Nitroso-1.3.5-triphenyl-pyrazol $C_{21}H_{15}ON_3$ = $\begin{matrix} ON\cdot C & \text{——} & C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot & & \overset{\|}{N} \end{matrix}$ (?). *B.* Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine äther. Lösung von 1.3.5-Triphenyl-pyrazol (Knorr, Laubmann, *B.* **21**, 1208). — Grüne Nadeln (aus Alkohol). F: 183°. Verpufft beim Erhitzen über den Schmelzpunkt. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Äther und Ligroin.

5 (bezw. 3)-Phenyl-3 (bezw. 5)-[4-nitro-phenyl]-pyrazol $C_{15}H_{11}O_2N_3$ = $\begin{matrix} HC & \text{——} & C\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \\ C_6H_5\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot & & \overset{\|}{N} \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC & = & C\cdot C_6H_4\cdot NO_2 \\ C_6H_5\cdot \overset{|}{C}:N\cdot & & \overset{|}{N}H \end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 4-Nitro-dibenzoylmethan mit Hydrazinsulfat und Natriumacetat-Lösung (Wieland, *B.* **37**, 1152). — Gelbe Nadeln. F: oberhalb 250°.

3. *2.4 (bezw. 2.5)-Diphenyl-imidazol, 2.4 (bezw. 2.5)-Diphenyl-glyoxalin*

$C_{15}H_{12}N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C & \text{—} & N \\ \overset{\|}{HC}\cdot NH & & \end{matrix}\!\!>\!C\cdot C_6H_5$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot NH & \\ \overset{\|}{HC} & \text{—} N \end{matrix}\!\!\gg\!C\cdot C_6H_5$.

a) Bei 194° schmelzendes Präparat. *B.* Beim Erhitzen von ω-Brom-acetophenon mit Benzamidin in Chloroform (Kunckell, *B.* **34**, 639; Burtles, Pyman, *Soc.* **123** [1923], 362, 364). — Prismen (aus Alkohol), Nadeln (aus Benzol). F: 193° (K.), 194° (korr.) (B., P.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Essigsäure (K.). — Geht beim Erwärmen mit Alkohol auf dem Wasserbad in das bei 168° schmelzende Präparat über (B., P.). Liefert mit Chlorwasserstoff in Äther bei 0°, mit Oxalsäure in kalter alkoholischer Lösung sowie beim Eindunsten einer Lösung in Eisessig die entsprechenden Salze des bei 168° schmelzenden Präparats (B., P.). — $AgC_{15}H_{11}N_2$. Flocken. Färbt sich beim Aufbewahren braun bis braunschwarz (K.).

b) Bei 168° schmelzendes Präparat. *B.* Beim Erhitzen von 2.5-Diphenyl-oxazol (Syst. No. 4200) mit alkoh. Ammoniak auf 300° (Minovici, *B.* **29**, 2103). Das salzsaure Salz

entsteht beim Sättigen einer äther. Lösung von Benzaldehyd und α-Amino-phenylessigsäure-nitril mit Chlorwasserstoff unter Kühlung (M., *B.* 29, 2104; BURTLES, PYMAN, *Soc.* 123 [1923], 362, 364). Aus dem bei 194° schmelzenden Präparat (S. 254) beim Erwärmen mit Alkohol auf dem Wasserbad (B., P.). Über Bildung der Salze aus dem vorangehenden Präparat vgl. o. — Prismen (aus Benzol). F: 162° (M.), 168° (korr.) (B., P.). Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich. — $C_{15}H_{12}N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 264° (KUNCKELL, *B.* 34, 639), ca. 273° (Zers.) (M.), ca. 274° (B., P.). Ziemlich leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol, schwerer in verd. Salzsäure (K.; M.). — Acetat $C_{15}H_{12}N_2 + C_2H_4O_2 + 0,5H_2O$. Nadeln. F: 95° (B., P.). — Saures Oxalat. F: 225° (B., P.).

1-Äthyl-2.4(oder 2.5)-diphenyl-imidazol $C_{17}H_{16}N_2$ = $C_6H_5\cdot C$——N / $HC\cdot N(C_2H_5)$ $\rangle C\cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5\cdot C\cdot N(C_2H_5)$ / HC——N $\rangle C\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Äthyljodid auf 2.4(bezw. 2.5)-Diphenyl-imidazol (F: 194°) oder sein Silbersalz (KUNCKELL, DONATH, *B.* 34, 1831). — Nadeln (aus Benzol). F: 194°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Benzol. — $C_{17}H_{16}N_2 + HI$. Nadeln (aus Alkohol). F: 162°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser.

1.3-Diäthyl-2.4-diphenyl-imidazoliumhydroxyd $C_{19}H_{22}ON_2$ = $C_6H_5\cdot C\cdot N(C_2H_5)(OH)$ / HC——$N(C_2H_5)$ $\rangle C\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot C$——$N(C_2H_5)$ / $HC\cdot N(C_2H_5)(OH)$ $\rangle C\cdot C_6H_5$. — Jodid $C_{19}H_{21}N_2\cdot I$. *B.* Beim Kochen von 1-Äthyl-2.4(oder 2.5)-diphenyl-imidazol (s. o.) mit Äthyljodid in Alkohol (KUNCKELL, DONATH, *B.* 34, 1831). Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 154°.

1-Phenacyl-2.4(oder 2.5)-diphenyl-imidazol $C_{23}H_{18}ON_2$ = $C_6H_5\cdot C$——N / $HC\cdot N(CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)$ $\rangle C\cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5\cdot C\cdot N(CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)$ / HC——N $\rangle C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol 2.4(bezw. 2.5)-Diphenyl-imidazol (F: 194°) mit 1 Mol ω-Brom-acetophenon in Alkohol (KUNCKELL, DONATH, *B.* 34, 1831). — Blätter (aus Alkohol). F: 142—143°. Schwer löslich in verd. Alkohol, leicht in heißem absolutem Alkohol. — $C_{23}H_{18}ON_2 + HBr$. Nadeln (aus Alkohol). F: 222°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in heißem Wasser.

x-Brom-[1-phenacyl-2.4(oder 2.5)-diphenyl-imidazol] $C_{23}H_{17}ON_2Br$. *B.* Durch Zutropfen überschüssigen Broms zu 1-Phenacyl-2.4(oder 2.5)-diphenyl-imidazol in Chloroform (K., D., *B.* 34, 1833). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 176°.

3-Äthyl-1-phenacyl-2.4(oder 2.5)-diphenyl-imidazoliumhydroxyd $C_{25}H_{24}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot C$——$N(C_2H_5)(OH)$ / $HC\cdot N(CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)$ $\rangle C\cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5\cdot C\cdot N(CH_2\cdot CO\cdot C_6H_5)$ / HC——$N(C_2H_5)(OH)$ $\rangle C\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. — Jodid $C_{25}H_{23}ON_2\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenacyl-2.4(oder 2.5)-diphenyl-imidazol mit Äthyljodid und Alkohol im Rohr auf 120° (KUNCKELL, DONATH, *B.* 34, 1833). Nadeln. F: 202°. Leicht löslich in Alkohol.

[2.4(oder 2.5)-Diphenyl-imidazyl-(1)]-essigsäure-äthylester $C_{19}H_{18}O_2N_2$ = $C_6H_5\cdot C$——N / $HC\cdot N(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)$ $\rangle C\cdot C_6H_5$ oder $C_6H_5\cdot C\cdot N(CH_2\cdot CO_2\cdot C_2H_5)$ / HC——N $\rangle C\cdot C_6H_5$. *B.* Das chlorwasserstoffsaure bezw. bromwasserstoffsaure Salz entsteht beim Kochen von 2.4(bezw. 2.5)-Diphenyl-imidazol (F: 193°) mit Chloressigester bezw. Bromessigester in Alkohol (KUNCKELL, DONATH, *B.* 34, 1832). — $C_{19}H_{18}O_2N_2 + HCl$. Nadeln. F: 260°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_{19}H_{18}O_2N_2 + HBr$. Nadeln (aus Wasser). F: 236°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

4. ***4.5-Diphenyl-imidazol, 4.5-Diphenyl-glyoxalin*** $C_{15}H_{12}N_2$ = $C_6H_5\cdot C$—N / $C_6H_5\cdot C\cdot NH$ $\rangle CH$. *B.* Bei der Einw. von Ammoniak auf eine wäßrig-alkoholische Lösung von Benzil und Formaldehyd unter Kühlung (PINNER, *B.* 38, 1536; vgl. JAPP, *Soc.* 51, 559). Bei der Reduktion von 2-Chlor-4.5-diphenyl-imidazol mit Zink und Salzsäure (BILTZ, *B.* 40, 2633). — Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (FLETCHER, *Soc.* 51, 559; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 606). F: 227° (J.; P., *B.* 35, 4139), 230° (korr.) (B.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer in Äther, Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser (B.). — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in verd. Salpetersäure entsteht N.N'-Dibenzoyl-harnstoff (B.). Verbindet sich mit 3-Oxo-5.6-diphenyl-2.3-dihydro-1.2.4-triazin zu einer salzartigen Verbindung $C_{15}H_{11}ON_3 + C_{15}H_{12}N_2$ (Syst. No. 3881) (B.). — $C_{15}H_{12}N_2 + HCl$. Prismen oder Blätter. Verwittert leicht (P., *B.* 35, 4139). Spaltet oberhalb 140° Salzsäure ab; leicht löslich in Wasser, Alkohol und Essigsäure, löslich in Chloroform und Benzol, schwer löslich in Essigester, fast unlöslich in Äther und Ligroin (B.); schwer löslich

in verd. Salzsäure (P.; B.). — $2C_{15}H_{12}N_2 + H_2SO_4$. Krystalle (aus schwefelsäurehaltigem Wasser). Trübt sich oberhalb 150° unter Dunkelfärbung (B.). — $C_{15}H_{12}N_2 + H_2SO_4$. Körniger Niederschlag. Schmilzt oberhalb 280° unter Zersetzung; sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (P., *B.* **35**, 4142). — $C_{15}H_{12}N_2 + HNO_3$. Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 164°; schwer löslich in Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Benzol, Aceton und in kaltem Wasser, sonst unlöslich (B.). — $2C_{15}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln (J.). Bräunliche Blätter (B.). — Pikrat $C_{15}H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Prismen. F: 233° (korr.) (B., Krebs, *A.* **391** [1912], 211). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Essigester, sehr schwer in Wasser und Chloroform, fast unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin (B.). — Oxalat $2C_{15}H_{12}N_2 + C_2H_2O_4$. Blätter (aus viel Alkohol). Zersetzt sich bei 244° (korr.); sehr leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, sonst fast unlöslich (B.).

1-Methyl-4.5-diphenyl-imidazol $C_{16}H_{14}N_2$ = $C_6H_5\cdot C{-}{-}N{\gg}CH$ / $C_6H_5\cdot C\cdot N(CH_3)$. *B.* Durch Erhitzen von 4.5-Diphenyl-imidazol mit Methyljodid und etwas Alkohol auf 100° (Pinner, *B.* **35**, 4139). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 147°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in warmem Benzol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser.

1-Äthyl-4.5-diphenyl-imidazol $C_{17}H_{16}N_2$ = $C_6H_5\cdot C{-}{-}N{\gg}CH$ / $C_6H_5\cdot C\cdot N(C_2H_5)$. *B.* Neben 1.3-Diäthyl-4.5-diphenyl-imidazoliumbromid beim Erhitzen von 4.5-Diphenyl-imidazol mit überschüssigem Äthylbromid und etwas Alkohol auf 100° (Pinner, *B.* **38**, 1537). — Prismen (aus Äther). F: 94—95°. — $C_{17}H_{16}N_2 + HCl$. Würfelähnliche Prismen. Zersetzt sich bei 260°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser. — $C_{17}H_{16}N_2 + HBr$. Würfelähnliche Krystalle (aus Wasser). F: 260° (Zers.). — $2C_{17}H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Prismen (aus verd. Salzsäure). F: 225° (Zers.).

1.3-Diäthyl-4.5-diphenyl-imidazoliumhydroxyd $C_{19}H_{22}ON_2$ = $C_6H_5\cdot C\cdot N(C_2H_5)(OH){\gg}CH$ / $C_6H_5\cdot C{-}{-}N(C_2H_5)$. — Bromid $C_{19}H_{21}N_2\cdot Br$. *B.* s. o. bei 1-Äthyl-4.5-diphenyl-imidazol. Prismen. F: 153—154°; zersetzt sich bei 210° (Pinner, *B.* **38**, 1538).

1-Acetyl-4.5-diphenyl-imidazol $C_{17}H_{14}ON_2$ = $C_6H_5\cdot C{-}{-}N{\gg}CH$ / $C_6H_5\cdot C\cdot N(CO\cdot CH_3)$. *B.* Beim Kochen von 4.5-Diphenyl-imidazol mit Acetanhydrid (Biltz, *B.* **40**, 2635). — Nadeln (aus Alkohol oder Acetanhydrid). F: 149,5°. Löslich in Ligroin, leicht löslich in Äther, sonst sehr leicht löslich.

2-Chlor-4.5-diphenyl-imidazol $C_{15}H_{11}N_2Cl$ = $C_6H_5\cdot C{-}{-}N{\gg}CCl$ / $C_6H_5\cdot C\cdot NH$. *B.* Beim Erhitzen von 4.5-Diphenyl-imidazolon-(2) mit Phosphoroxychlorid im Rohr auf 135—140° (Biltz, *B.* **40**, 2631). — Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). F: 217,5°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Benzol und Äther, fast unlöslich in Chloroform und Ligroin. — Beim Erhitzen mit 10%iger Salpetersäure entstehen Benzil und Harnstoff. Bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure entsteht 4.5-Diphenyl-imidazol. Wird weder beim Kochen mit 20%iger Salzsäure, noch beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr oder beim Erhitzen mit Silberoxyd in 4.5-Diphenyl-imidazolon-(2) zurückverwandelt. — $C_{15}H_{11}N_2Cl + HCl$. Nadeln. F: 167—168°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, sonst schwer löslich. — $C_{15}H_{11}N_2Cl + H_2SO_4 + H_2O$. Krystalle (aus verd. Schwefelsäure). F: 123—124° (Zers.). Wird schon an feuchter Luft hydrolytisch gespalten.

1-Acetyl-2-chlor-4.5-diphenyl-imidazol $C_{17}H_{13}N_2Cl$ = $C_6H_5\cdot C{-}{-}N{\gg}CCl$ / $C_6H_5\cdot C\cdot N(CO\cdot CH_3)$. *B.* Beim Kochen von 2-Chlor-4.5-diphenyl-imidazol mit Acetanhydrid (Biltz, *B.* **40**, 2632). — Krystalle (aus Acetanhydrid). F: 185°. — Wenig beständig.

5. ***4-p-Tolyl-cinnolin*** $C_{15}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von α-[2-Amino-phenyl]-α-p-tolyl-äthylen mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung (Stoermer, Fincke, *B.* **42**, 3131). — Gelbe Krystalle (aus Ligroin). F: 58—59°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, ziemlich schwer in Ligroin. Löslich in verd. Säuren mit hellgelber Farbe. — Hydrochlorid. Gelbliche Krystalle. Schwer löslich.

[Formel: Cinnolin-Gerüst mit $C_6H_4\cdot CH_3$ in 4-Stellung; N, N]

6. ***3-Methyl-4-phenyl-cinnolin*** $C_{15}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von α-Phenyl-α-[2-amino-phenyl]-α-propylen mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung (Stoermer, Fincke, *B.* **42**, 3131). — Hellgelbbraune Krystalle (aus Ligroin). F: 135—136°. Ziemlich leicht

[Formel: Cinnolin-Gerüst mit C_6H_5 in 4-Stellung und CH_3 in 3-Stellung; N, N]

löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin. Löslich in verd. Säuren mit gelbbrauner Farbe. — Liefert beim Erwärmen mit Kaliumpermanganat-Lösung 6-Methyl-5-phenyl-pyridazin-dicarbonsäure-(3.4) (Syst. No. 3672). — $2C_{15}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbbraune Blättchen. Zersetzt sich oberhalb 180°. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol.

7. ***1-Benzyl-phthalazin*** $C_{15}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-1-benzyl-phthalazin mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor (LIECK, *B.* **38**, 3918). — Tafeln (aus Äther). F: 81° bis 82°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Kochen mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung 1-Benzoyl-phthalazin. Natriumamalgam reduziert zu 1-Benzyl-1.2.3.4-tetrahydro-phthalazin. — $C_{15}H_{12}N_2 + HI$. Gelbe Blättchen. Zersetzt sich bei 100°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig, unlöslich in Benzol. — $2C_{15}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbbraun, krystallinisch. — Pikrat $C_{15}H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 146°.

4-Chlor-1-benzyl-phthalazin $C_{15}H_{11}N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 1-Benzyl-phthalazon-(4) mit Phosphoroxychlorid (GABRIEL, NEUMANN, *B.* **26**, 713; LIECK, *B.* **38**, 3918). — Nadeln (aus Alkohol). F: 152° (G., N.; L.). — Liefert beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) 4-Jod-1-benzyl-phthalazin, beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor 1-Benzyl-phthalazin (L.). Beim Erwärmen mit Anilin entsteht 4-Anilino-1-benzyl-phthalazin (Syst. No. 3720) (L.).

4-Jod-1-benzyl-phthalazin $C_{15}H_{11}N_2I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 4-Chlor-1-benzyl-phthalazin mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) (LIECK, *B.* **38**, 3918). — Nadeln (aus Alkohol). F: 146° (Zers.). — Hydrojodid. Rotgelbe Krystalle.

8. ***2-Benzyl-chinazolin*** $C_{15}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man läßt auf 2-Amino-benzaldehyd Phenylessigsäureanhydrid oder Phenylessigsäurechlorid einwirken und behandelt das Reaktionsprodukt mit alkoh. Ammoniak bei 100° (BISCHLER, LANG, *B.* **28**, 289). — Gelbe Krystallmasse (aus Äther). F: 59—60°. Kp: 350—355°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser. — Liefert bei der Einw. von Chromessigsäure 2-Benzyl-chinazolon-(4) (F: 177°; Syst. No. 3572).

9. ***2-Methyl-4-phenyl-chinazolin*** $C_{15}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Acetamino-benzophenon mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 170° (BISCHLER, BARAD, *B.* **25**, 3082). — Farblose Krystallmasse. F: 47—48°. Kp_{23}: 198—200°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Benzol, fast unlöslich in Wasser. Ziemlich leicht löslich in kalten verdünnten Säuren. — Bei der Oxydation mit der berechneten Menge Chromtrioxyd in starker Schwefelsäure entsteht 4-Phenyl-chinazolin-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3651) (B., B., *B.* **25**, 3092). Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Isoamylalkohol 2-Methyl-4-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin (S. 220) (B., B., *B.* **25**, 3094). Wird von konz. Salzsäure bei 200—210° nicht angegriffen (B., B., *B.* **25**, 3083). — $C_{15}H_{12}N_2 + HCl$. Krystallinischer Niederschlag. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_{15}H_{12}N_2 + HCl + HgCl_2 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). — $2C_{15}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 160°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_{15}H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Dunkelgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 170°. Schwer löslich in kaltem Wasser und siedendem Alkohol.

Mono-hydroxymethylat $C_{16}H_{16}ON_2 = NC_8H_4(CH_3)(C_6H_5)N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{16}H_{15}N_2\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-4-phenyl-chinazolin mit überschüssigem Methyljodid und Methanol im Rohr auf 120° (BISCHLER, BARAD, *B.* **25**, 3084). Gelbes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 190°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther.

Mono-hydroxyäthylat $C_{17}H_{18}ON_2 = NC_8H_4(CH_3)(C_6H_5)N(C_2H_5)\cdot OH$. — Jodid $C_{17}H_{17}N_2\cdot I$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 204°; ziemlich schwer löslich in Alkohol und Wasser (BISCHLER, BARAD, *B.* **25**, 3085).

10. ***4-Methyl-2-phenyl-chinazolin*** $C_{15}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Benzamino-acetophenon mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 150° (BISCHLER, HOWELL, *B.* **26**, 1391). — Nadeln (aus Alkohol). F: 90°. In der Kälte schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, ziemlich leicht in der Wärme. — Pikrat $C_{15}H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelber Niederschlag.

11. ***6-Methyl-2-phenyl-chinazolin*** $C_{15}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 6-Methyl-2-phenyl-chinazolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3651) über ihren Schmelzpunkt (BISCHLER, MUNTENDAM, *B.* **28**, 738). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 133°. Siedet oberhalb 360°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin, leicht in Chloroform und Benzol.

12. ***6-Methyl-4-phenyl-chinazolin*** $C_{15}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel.

2-Chlor-6-methyl-4-phenyl-chinazolin $C_{15}H_{11}N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 6-Methyl-4-phenyl-chinazolon-(2) (Syst. No. 3572) mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid (HANSCHKE, *B.* **32**, 2024). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140—141°. — Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor entsteht 6-Methyl-4-phenyl-3.4-dihydro-chinazolin.

13. ***6-Methyl-2-phenyl-chinoxalin*** $C_{15}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 7-Methyl-2-phenyl-chinoxalin beim Kochen von 3.4-Diamino-toluol mit ω-Brom-acetophenon in alkoh. Lösung (HINSBERG, *A.* **237**, 370; LELLMANN, DONNER, *B.* **23**, 166, 171). Beim Erwärmen von schwefelsaurem 3.4-Diamino-toluol mit Benzoylformaldehyd in Gegenwart von Natriumacetat (v. PECHMANN, *B.* **20**, 2905). — Nadeln (aus Alkohol). F: 135°; leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Benzol, fast unlöslich in Wasser (H.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit braunroter, in konz. Salzsäure mit gelber Farbe (H.).

14. ***7-Methyl-2-phenyl-chinoxalin*** $C_{15}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man behandelt ω-[2-Nitro-4-methyl-anilino]-acetophenon (Bd. XIV, S. 52) mit Zinnchlorür und Salzsäure und läßt das Reaktionsprodukt an der Luft stehen (LELLMANN, DONNER, *B.* **23**, 170). Neben 6-Methyl-2-phenyl-chinoxalin beim Kochen von 3.4-Diamino-toluol mit ω-Brom-acetophenon in Alkohol (L., D., *B.* **23**, 166, 171; vgl. HINSBERG, *A.* **237**, 371). — Nadeln. F: 79°; destilliert unzersetzt; leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Wasser (L., D.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot, die Lösung in konz. Salzsäure gelb (L., D.). — $C_{15}H_{12}N_2 + HgCl_2$. Nadeln (aus Eisessig). F: 223° (L., D.).

15. ***2-Styryl-benzimidazol*** $C_{15}H_{12}N_2 = C_6H_4{<}{N \atop NH}{>}C\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$.

4.6(bezw. 5.7)-Dibrom-2-styryl-benzimidazol $C_{15}H_{10}N_2Br_2$, Formel I bezw. II. *B.* Beim Erhitzen von 4.6(bezw. 5.7)-Dibrom-2-methyl-benzimidazol mit Benzaldehyd auf 200° (BACZYŃSKI, NIEMENTOWSKI, *C.* **1902** II, 940). — Hellgelbe Nadeln mit $^1/_2$ H_2O (aus Alkohol). F: 182—186°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 4.6(bezw. 5.7)-Dibrom-benzimidazol.

4.5.6.7-Tetrabrom-2-styryl-benzimidazol $C_{15}H_8N_2Br_4 = C_6Br_4{<}{N \atop NH}{>}C\cdot CH:CH\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 4.5.6.7-Tetrabrom-2-methyl-benzimidazol und Benzaldehyd (BACZYŃSKI, NIEMENTOWSKI, *C.* **1902** II, 940). — Hellgelbe Plättchen mit 1 H_2O. F: 240—246°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 4.5.6.7-Tetrabrom-benzimidazol.

2-[2-Nitro-styryl]-benzimidazol $C_{15}H_{11}O_2N_3 = C_6H_4{<}{N \atop NH}{>}C\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Erhitzen äquivalenter Mengen von 2-Nitro-benzaldehyd und N.N′-Diacetyl-o-phenylendiamin auf 185—195° (RUPE, PORAI-KOSCHITZ, *C.* **1904** I, 102). — Hellgelbgrüne Blättchen (aus Alkohol). F: 215°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Benzol.

2-[3-Nitro-styryl]-benzimidazol $C_{15}H_{11}O_2N_3 = C_6H_4{<}{N \atop NH}{>}C\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Analog 2-[2-Nitro-styryl]-benzimidazol (RUPE, PORAI-KOSCHITZ, *C.* **1904** I, 102). — Farblose Nadeln. Zersetzt sich gegen 220°. — $C_{15}H_{11}O_2N_3 + HCl$. Farblose Nadeln. Wird beim Kochen mit Wasser oder verd. Alkohol hydrolysiert.

2-[4-Nitro-styryl]-benzimidazol $C_{15}H_{11}O_2N_3 = C_6H_4<^{N}_{NH}>C\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Analog 2-[2-Nitro-styryl]-benzimidazol (RUPE, PORAI-KOSCHITZ, *C.* **1904** I, 102). — F: 269° bis 270°. — $C_{15}H_{11}O_2N_3+HCl$. Farblose Nadeln.

16. ***Stammkern*** $C_{15}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BETRABET, CHAKRAVARTI, *C.* **1930** II, 3025. — *B.* Beim Erwärmen von salzsaurem 3.4-Diamino-toluol mit Phthalaldehyd in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad (THIELE, FALK, *A.* **347**, 130). — Krystalle (aus Benzol). F: 192—193°; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Äther, Ligroin und Petroläther (TH., F.). — $2C_{15}H_{12}N_2+2HCl+PtCl_4$. Gelber Niederschlag (TH., F.).

17. ***2(oder 4)-Methyl-4(oder 2)-γ-pyridyl-chinolin*** $C_{15}H_{12}N_2$, Formel I oder II. *B.* Beim Erwärmen des Monoanils des 4-Acetoacetyl-pyridins (Bd. XXI, S. 429) mit konz. Schwefelsäure (TSCHERNE, *M.* **22**, 621). — Krystalle (aus Ligroin). F: 101—102°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und heißem Ligroin, fast unlöslich in Wasser. Leicht löslich in verd. Salzsäure.

18. ***5(oder 6)-Methyl-1(CH_2).2-benzylen-benzimidazol*** $C_{15}H_{12}N_2$, Formel III. Die von THIELE, FALK (*A.* **347**, 130) so formulierte Verbindung wird auf Grund der Arbeit von BETRABET, CHAKRAVARTI (*C.* **1930** II, 3025) als Verbindung der Formel IV (s. o., No. 16) beschrieben.

4. Stammkerne $C_{16}H_{14}N_2$.

1. ***3.6-Diphenyl-1.4-dihydro-pyridazin*** $C_{16}H_{14}N_2 = \begin{array}{l}H_2C\cdot C(C_6H_5):N\\ HC:C(C_6H_5)\cdot NH\end{array}$.

1.3.6-Triphenyl-1.4-dihydro-pyridazin $C_{22}H_{18}N_2 = \begin{array}{l}H_2C\cdot C(C_6H_5):N\\ HC:C(C_6H_5)\cdot N\cdot C_6H_5\end{array}$. Zur Konstitution vgl. BODFORSS, *B.* **52** [1919], 1769, 1774. — *B.* Aus α-Benzolazo-styrol(?) (Bd. XVI, S. 77) beim Behandeln mit Eisessig in der Wärme (CULMANN, *A.* **258**, 237; FREER, *Am.* **21**, 57) oder besser mit alkoh. Salzsäure in der Kälte (C.; vgl. F.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 114—115° (F.), 116° (C.). Zersetzt sich bei höherer Temperatur; unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig (C.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure viel Benzoesäure (C.). Beim Erwärmen mit 30%iger Schwefelsäure entsteht Diphenacyl (C.).

2. ***3.6-Diphenyl-x.x-dihydro-pyridazin*** $C_{16}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 3.6-Diphenyl-pyridazin mit Natrium in Alkohol (PAAL, DENCKS, *B.* **36**, 496). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 202°. Löslich in Salzsäure. — Geht in festem Zustand langsam, in Lösung rascher in 3.6-Diphenyl-pyridazin über.

3. ***2.3-Diphenyl-5.6-dihydro-pyrazin*** $C_{16}H_{14}N_2 = N<^{C(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5)}_{CH_2 — CH_2}>N$. *B.* Beim Kochen von Benzil mit Äthylendiamin in alkoh. Lösung (MASON, *B.* **20**, 268). — Prismen (aus Alkohol). F: 160—161° (M., *B.* **20**, 269), 181° (M., *Soc.* **55**, 99). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther und Benzol; unlöslich in kalten konzentrierten Mineralsäuren (M., *B.* **20**, 269). — Zerfällt beim Erhitzen auf 200° oder beim Destillieren in Wasserstoff und 2.3-Diphenyl-pyrazin (M., *Soc.* **55**, 99). Beim Erhitzen unter 20—30 mm Druck zum Sieden erhält man neben 2.3-Diphenyl-pyrazin eine in verd. Salzsäure lösliche Substanz, die beim Kochen mit Acetanhydrid 1.4-Diacetyl-2.3-diphenyl-1.4-dihydro-pyrazin liefert (M., DRYFOOS, *Soc.* **63**, 1293). Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Mineralsäuren in Benzil und Äthylendiamin (M., *B.* **20**, 269). Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge erhält

man 2.3-Diphenyl-pyrazin und die Verbindung $C_{32}H_{20}N_4 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C:N\cdot C—C\cdot N:C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot C:N\cdot C—C\cdot N:C\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ (?) (Nadeln; F: 271°; unlöslich in Alkohol und Äther, schwer in Benzol) (M., D., *Soc.* 63, 1297). Addiert 2 Mol HCN unter Bildung von 1.4-Dicyan-2.3-diphenyl-piperazin (M., D., *Soc.* 63, 1296). Liefert beim Kochen mit Kaliumcyanid und 80%/$_0$igem Alkohol 5.6-Diphenyl-pyrazin-carbonsäure-(2)-amid (Syst. No. 3652) (M., D., *Soc.* 63, 1304).

4. ***2.3-Diphenyl-1.4-dihydro-pyrazin*** $C_{16}H_{14}N_2 = HN<\begin{matrix} C(C_6H_5):C(C_6H_5) \\ CH{=\!=\!=}CH \end{matrix}>NH$.

1.4-Diacetyl-2.3-diphenyl-1.4-dihydro-pyrazin $C_{20}H_{18}O_2N_2 = CH_3\cdot CO\cdot N<\begin{matrix} C(C_6H_5):C(C_6H_5) \\ CH{=\!=\!=}CH \end{matrix}>N\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Man erhitzt 2.3-Diphenyl-5.6-dihydro-pyrazin unter 20—30 mm Druck zum Sieden, versetzt das auf 100° abgekühlte Produkt mit Essigsäureanhydrid und kocht 15 Min. unter Rückfluß (Mason, Dryfoos, *Soc.* 63, 1296). — Prismen (aus Äther). F: 132—133°. Leicht löslich in Alkohol und siedendem Äther, unlöslich in Wasser, Benzol und Petroläther. — Liefert beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im Rohr auf 120° Benzil, Äthylendiamin und Essigsäure.

1.4-Dibenzoyl-2.3-diphenyl-1.4-dihydro-pyrazin $C_{30}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5\cdot CO\cdot N<\begin{matrix} C(C_6H_5):C(C_6H_5) \\ CH{=\!=\!=}CH \end{matrix}>N\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2.3-Diphenyl-5.6-dihydro-pyrazin mit 2 Mol Benzoesäureanhydrid unter 20—30 mm Druck zum Sieden (Mason, Dryfoos, *Soc.* 63, 1294). — Prismen (aus Alkohol). F: 188—189°. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in heißem Alkohol. — Liefert beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im Rohr auf 150° Benzil, Äthylendiamin und Benzoesäure.

5. ***2.5-Diphenyl-3.6-dihydro-pyrazin*** $C_{16}H_{14}N_2 = N<\begin{matrix} CH_2\cdot C(C_6H_5) \\ C(C_6H_5)\cdot CH_2 \end{matrix}>N$. *B.* Beim Versetzen von salzsaurem ω-Amino-acetophenon mit der äquivalenten Menge 1n-Natronlauge, 1n-Soda-Lösung oder Ammoniak unter Luftabschluß (Gabriel, *B.* 41, 1133). — Gelbe bis orangegelbe Blätter oder Tafeln (aus Alkohol). F: 166—167°. Leicht löslich in heißem Benzol. Die Lösung in Eisessig ist rot, die Lösung in viel verd. Salzsäure gelb. — Oxydiert sich an der Luft, beim Erwärmen auf 100°, beim Kochen der alkoh. Lösung, ferner beim Versetzen der Eisessig-Lösung mit Brom, Alkalinitrit oder Salpetersäure zu 2.5-Diphenyl-pyrazin. Beim Kochen mit Salzsäure entsteht ω-Amino-acetophenon.

6. ***2.5-Diphenyl-1.6-dihydro-pyrazin*** $C_{16}H_{14}N_2 = HN<\begin{matrix} CH_2\cdot C(C_6H_5) \\ C(C_6H_5):CH \end{matrix}>N$. Über eine von Japp, Knox (*Soc.* 87, 705) so formulierte Verbindung vgl. bei Isoindileucin, Syst. No. 3573.

7. ***2.5-Diphenyl-1.4-dihydro-pyrazin*** $C_{16}H_{14}N_2 = HN<\begin{matrix} CH:C(C_6H_5) \\ C(C_6H_5):CH \end{matrix}>NH$.

1.4-Dibenzyl-2.5-diphenyl-1.4-dihydro-pyrazin $C_{30}H_{26}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N<\begin{matrix} CH:C(C_6H_5) \\ C(C_6H_5):CH \end{matrix}>N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von bromwasserstoffsaurem Benzylphenacylamin mit konz. Soda-Lösung (Mason, Winder, *Soc.* 63, 1362). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 163°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Petroläther, leicht in Äther und Benzol. — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Toluol und 2.5-Diphenyl-pyrazin.

8. ***2.6-Diphenyl-1.4-dihydro-pyrazin*** $C_{16}H_{14}N_2 = HN<\begin{matrix} CH:C(C_6H_5) \\ CH:C(C_6H_5) \end{matrix}>NH$.

4-Benzyl-2.6-diphenyl-1.4-dihydro-pyrazin $C_{23}H_{20}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N<\begin{matrix} CH:C(C_6H_5) \\ CH:C(C_6H_5) \end{matrix}>NH$. *B.* Beim Erhitzen des Monoimids des Benzyldiphenacylamins bis auf 150° (Mason, Winder, *Soc.* 63, 1366). Beim Kochen von 1.4-Dibenzyl-2.6-diphenyl-1.4-dihydro-pyrazin mit Eisenchlorid in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (M., W., *Soc.* 63, 1373). — Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Petroläther und heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen über 150° Toluol und 2.6-Diphenyl-pyrazin; beim Erhitzen des Hydrochlorids auf 210° erhält man Benzylchlorid und 2.6-Diphenyl-pyrazin. Bei der Einw. von Benzylchlorid entstehen 2.6-Diphenyl-3-benzyl-pyrazin und 2.6-Diphenyl-3.5-dibenzyl-pyrazin. — $C_{23}H_{20}N_2 + HCl + 3H_2O$. Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 193°. Leicht löslich in kaltem Alkohol und heißer verdünnter Salzsäure. — $2C_{23}H_{20}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbenes, krystallinisches Pulver.

4-Benzyl-1.2.6-triphenyl-1.4-dihydro-pyrazin $C_{29}H_{24}N_2 = C_6H_5\cdot CH_2\cdot N<\begin{matrix} CH:C(C_6H_5) \\ CH:C(C_6H_5) \end{matrix}>N\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von bromwasserstoffsaurem Benzyldiphenacylamin mit 2 Mol Anilin auf 180° (Mason, Winder, *Soc.* 63, 1374). — Tafeln

(aus Alkohol). F: 184—185°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol und Petroläther, sehr leicht in Äther und Benzol. Löslich in Schwefelsäure und in konz. Salzsäure mit gelber Farbe.

1.4 - Dibenzyl - 2.6 - diphenyl - 1.4 - dihydro - pyrazin $C_{30}H_{26}N_2$ = $C_6H_5\cdot CH_2\cdot N<\substack{CH:C(C_6H_5)\\CH:C(C_6H_5)}>N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von bromwasserstoffsaurem Benzyldiphenacylamin mit 2 Mol Benzylamin auf 120—130° (MASON, WINDER, *Soc.* **63**, 1369). — Würfel (aus Alkohol). F: 86°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Petroläther, sehr leicht in Äther und Benzol. Löslich in warmer Schwefelsäure mit gelber, in heißer konzentrierter Salzsäure mit roter Farbe. — Beim Erhitzen auf 260—270° entsteht unter Abspaltung von Toluol 2.6-Diphenyl-3-benzyl-pyrazin. Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 170° entsteht 2.6-Diphenyl-3.5-dibenzyl-pyrazin. Liefert beim Kochen mit Eisenchlorid in wäßrig-alkoholischer Salzsäure 4-Benzyl-2.6-diphenyl-1.4-dihydro-pyrazin. — $2C_{30}H_{26}N_2+2HCl+PtCl_4+5H_2O$. Rotes Pulver. Schwer löslich in warmer Schwefelsäure mit gelber Farbe, leichter in alkoh. Salzsäure mit roter Farbe.

9. ***3(bezw. 5) - Phenyl - 5(bezw. 3) - benzyl - pyrazol*** $C_{16}H_{14}N_2$ = $\begin{array}{l}HC\text{——}C\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot C\cdot NH\cdot N\end{array}$ bezw. $\begin{array}{l}HC\text{==}C\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot C:N\cdot NH\end{array}$. *B.* Aus ω-Phenacetyl-acetophenon und Semicarbazid beim Erwärmen in alkoh. Lösung (BÜLOW, GROTOWSKY, *B.* **34**, 1485). — Nadeln (aus Alkohol). F: 90,5—91°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser.

1.3(oder 1.5) - Diphenyl - 5(oder 3) - benzyl - pyrazol $C_{22}H_{18}N_2$ = $\begin{array}{l}HC\text{——}C\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$ oder $\begin{array}{l}HC\text{==}C\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot C:N\cdot N\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* Beim Kochen von ω-Phenacetyl-acetophenon mit Phenylhydrazin in alkoh. Lösung (BÜLOW, GROTOWSKY, *B.* **34**, 1484). — Nadeln (aus Alkohol). F: 76°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

10. ***4-Methyl-3.5-diphenyl-pyrazol*** $C_{16}H_{14}N_2$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot C\text{——}C\cdot C_6H_5\\ C_6H_5\cdot C\cdot NH\cdot N\end{array}$. *B.* Aus α.α-Dibenzoyl-äthan und Hydrazinhydrat in verd. Alkohol (ABELL, *Soc.* **79**, 931). — Blätter (aus Alkohol). F: 222—223°.

11. ***2-Phenyl-4(bezw. 5)-p-tolyl-imidazol, 2-Phenyl-4(bezw. 5)-p-tolyl-glyoxalin*** $C_{16}H_{14}N_2$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot C_6H_4\cdot C\text{—}N\\ HC\cdot NH\end{array}\!\!>C\cdot C_6H_5$ bezw. $\begin{array}{l}CH_3\cdot C_6H_4\cdot C\cdot NH\\ HC\text{—}N\end{array}\!\!>C\cdot C_6H_5$. *B.* Aus Benzamidin und Chlormethyl-p-tolyl-keton beim Kochen in Chloroform (KUNCKELL, *B.* **34**, 640). — Krystalle (aus Benzol). F: 183°.

12. ***2-Methyl-4.5-diphenyl-imidazol, 2-Methyl-4.5-diphenyl-glyoxalin*** $C_{16}H_{14}N_2$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\text{—}N\\ C_6H_5\cdot C\cdot NH\end{array}\!\!>C\cdot CH_3$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine alkoh. Lösung von Benzil und Acetaldehyd bei 40° (JAPP, WYNNE, *Soc.* **49**, 464). — Nadeln (aus Benzol), Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (FLETCHER, *Soc.* **49**, 465; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 607). F: 235°; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (J., W.). — $2C_{16}H_{14}N_2+2HCl+PtCl_4+2H_2O$. Gelbe, mikroskopische Nadeln (J., W.).

1-Äthyl-2-methyl-4.5-diphenyl-imidazol $C_{18}H_{18}N_2$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\text{——}N\\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_2H_5)\end{array}\!\!>C\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Benzil mit Äthylamin in Alkohol in Gegenwart von Zinkchlorid im Rohr auf 120° (JAPP, DAVIDSON, *Soc.* **67**, 43). Beim Erhitzen von 2-Methyl-4.5-diphenyl-imidazol mit überschüssigem Äthyljodid im Rohr auf 100° (J., D., *Soc.* **67**, 44). — Prismen (aus Petroläther). F: 125,5°. — $2C_{18}H_{18}N_2+2HCl+PtCl_4$. Krystalle.

1.3 - Diäthyl - 2 - methyl - 4.5 - diphenyl - imidazoliumhydroxyd $C_{20}H_{24}ON_2$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\cdot N(C_2H_5)(OH)\\ C_6H_5\cdot C\text{——}N(C_2H_5)\end{array}\!\!>C\cdot CH_3$. — Jodid $C_{20}H_{23}N_2\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Äthyl-2-methyl-4.5-diphenyl-imidazol mit überschüssigem Äthyljodid im Rohr auf 100—110° (JAPP, DAVIDSON, *Soc.* **67**, 45). Krystalle. F: 163°. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther.

13. ***4(bezw. 5)-Methyl-2.5(bezw. 2.4)-diphenyl-imidazol, 4(bezw. 5)-Methyl-2.5(bezw. 2.4)-diphenyl-glyoxalin*** $C_{16}H_{14}N_2$ = $\begin{matrix}CH_3\cdot C{-}N\\ \|\\ C_6H_5\cdot C\cdot NH\end{matrix}\!\!>\!C\cdot C_6H_5$ bezw. $\begin{matrix}CH_3\cdot C\cdot NH\\ \|\\ C_6H_5\cdot C{-}N\end{matrix}\!\!>\!C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von α-Brom-propiophenon mit Benzamidin in Chloroform (KUNCKELL, *B.* **34**, 640). — F: 215°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer in Benzol, Äther und Chloroform. — $C_{16}H_{14}N_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 280°.

14. ***4.6-Dimethyl-2-β-naphthyl-pyrimidin*** $C_{16}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Acetylaceton auf β-Naphthamidin und Kaliumcarbonat-Lösung (PINNER, *B.* **26**, 2125). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 116—117°. Siedet weit oberhalb 360° ohne Zersetzung.

[Formel: Pyrimidinring mit CH_3, CH_3 und $C_{10}H_7$]

15. ***Stammkern*** $C_{16}H_{14}N_2$, Formel I oder II oder III. *B.* Aus o-Phenylendiamin und Benzoylaceton in saurer Lösung (THIELE, STEIMMIG, *B.* **40**, 956). — Farblose Krystalle.

I. $C_6H_4<\begin{matrix}N:C(C_6H_5)\\ N:C(CH_3)\end{matrix}>CH_2$ II. $C_6H_4<\begin{matrix}N:C(C_6H_5)\\ NH\cdot C(CH_3)\end{matrix}>CH$ III. $C_6H_4<\begin{matrix}NH\cdot C(C_6H_5)\\ N:C(CH_3)\end{matrix}>CH$

F: 87—88°. — Beim Kochen der wäßr. Lösung des salzsauren Salzes entstehen 2-Methyl-benzimidazol und Acetophenon sowie 2-Phenyl-benzimidazol und Aceton. — $C_{16}H_{14}N_2 + HCl + 3H_2O$. Violette Krystalle.

16. ***1-β-Phenäthyl-phthalazin*** $C_{16}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1-Styryl-phthalazin mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* **30**, 3036). — Tafeln (aus Essigester). F: 112,5—113,5°. — $C_{16}H_{14}N_2 + HI$. Blaßgelbe Blättchen. F: 212—220°. — $C_{16}H_{14}N_2 + HNO_3$. Blättchen. Zersetzt sich bei 135—136°.

[Formel: Phthalazin mit $CH_2\cdot CH_2\cdot C_6H_5$]

17. ***4-[2.4-Dimethyl-phenyl]-chinazolin*** $C_{16}H_{14}N_2$, Formel IV.

2-Chlor-4-[2.4-dimethyl-phenyl]-chinazolin $C_{16}H_{13}N_2Cl$, Formel V. *B.* Beim Kochen von 4-[2.4-Dimethyl-phenyl]-chinazolon-(2) (Syst. No. 3572) mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid (DRAWERT, *B.* **32**, 1262). — Nadeln (aus Äther). F: 126°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

[IV. Chinazolin mit $C_6H_3(CH_3)_2$; V. Chinazolin mit $C_6H_3(CH_3)_2$ und Cl]

18. ***4-Methyl-2-benzyl-chinazolin*** $C_{16}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 4-Methyl-3-phenyl-carbostyril (Bd. XXI, S. 143) beim Erhitzen von 2-Phenacetamino-acetophenon mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 150° (BISCHLER, HOWELL, *B.* **26**, 1393). — Tafeln (aus Ligroin). F: 76°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich.

[Formel: Chinazolin mit CH_3 und $CH_2\cdot C_6H_5$]

19. ***2-Äthyl-4-phenyl-chinazolin*** $C_{16}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Propionylamino-benzophenon mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 170° (BISCHLER, BARAD, *B.* **25**, 3086). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 83°. 1 Tl. löst sich bei 19° in 12 Tln. 94%igem Alkohol und in 11 Tln. Benzol. — $2C_{16}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 200—205°. Unlöslich in Äther, leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_{16}H_{14}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 150°. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser und Alkohol.

[Formel: Chinazolin mit C_6H_5 und C_2H_5]

20. ***2.6(oder 2.7)-Dimethyl-3-phenyl-chinoxalin*** $C_{16}H_{14}N_2$, Formel VI oder VII. *B.* Beim Kochen von 3.4-Diamino-toluol mit Methylphenyldiketon in Äther (MÜLLER, v. PECHMANN, *B.* **22**, 2130). — Krystallmasse. F: 46—48°. Kp_{216}: 295°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den meisten übrigen Lösungsmitteln.

[VI. und VII. Chinoxalin mit CH_3, C_6H_5, CH_3]

21. ***5(bezw. 6)-Methyl-2-styryl-benzimidazol*** $C_{16}H_{14}N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Beim Erhitzen von 3.4-Diamino-toluol mit Zimtsäure und Destillieren im Vakuum (FICHTER,

I. $CH_3 \cdot C_6H_3 <^{N}_{NH}> C \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ II. $CH_3 \cdot C_6H_3 <^{NH}_{N}> C \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$

J. pr. [2] **74**, 320). Beim Erhitzen von 2.5(bezw. 2.6)-Dimethyl-benzimidazol mit Benzaldehyd auf 200° (BAMBERGER, BERLÉ, *A.* **273**, 315). — Krystalle mit $^1/_2$ H_2O (aus verd. Alkohol oder wasserhaltigem Toluol); wasserfreie Krystalle (aus wasserfreiem Toluol). Schmilzt wasserhaltig bei 108—110°, wasserfrei bei 164—165° (F.). Fast unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (BA., BE.). — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat-Lösung in der Kälte entsteht 5(bezw. 6)-Methyl-benzimidazol-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3646) (BA., BE., *A.* **273**, 329). — $C_{16}H_{14}N_2 + HCl$. Hygroskopische Nadeln. F: 283—284°; sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol (BA., BE.). — $2C_{16}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 1^1/_2 H_2O$. Gelbes Krystallpulver. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol (BA., BE.).

5(bezw. 6)-Methyl-2-[α(oder β)-brom-β-phenyl-vinyl]-benzimidazol $C_{16}H_{13}N_2Br = CH_3 \cdot C_6H_3 <^{N}_{NH}> C \cdot CBr:CH \cdot C_6H_5$ oder $CH_3 \cdot C_6H_3 <^{N}_{NH}> C \cdot CH:CBr \cdot C_6H_5$. *B.* Das bromwasserstoffsaure Salz entsteht beim Behandeln von 5(bezw. 6)-Methyl-2-styryl-benzimidazol mit Brom in Chloroform und Kochen des entstandenen orangegelben Perbromids mit Alkohol (FICHTER, *J. pr.* [2] **74**, 320). — Krystalle (aus Chloroform). F: 195°. — $C_{16}H_{13}N_2Br + HBr$. Nadeln.

22. ***5 (oder 7) - [2.6 - Dimethyl - pyridyl-(4)]-chinolin*** $C_{16}H_{14}N_2$, Formel III oder IV. *B.* Beim Erhitzen von 2.6-Dimethyl-4-[3-amino-phenyl]-pyridin (Bd. XXII, S. 459) mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure (LEPETIT, *G.* **17**, 474). — Nadeln (aus Benzol). F: 107—109°. — $C_{16}H_{14}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 214—215° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser. — $C_{16}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

[Formeln III, IV]

23. ***1.4.5.10 - Tetrahydro - 2.3; 6.7 - dibenzo - 1.8 - naphthyridin, 1.3.4.4' - Tetrahydro - [chinolino - 2'.3' : 2.3 - chinolin]*** [1]**,** ***Tetrahydronaphthinolin*** $C_{16}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Zinkstaub und alkoh. Salzsäure auf Bis-[2-nitro-benzyl]-essigsäure-äthylester (REISSERT, *B.* **27**, 2252). — Blättchen. F: 217—218° (LEUCHS, v. KATINSZKY, *B.* **55** [1922], 719). Sehr leicht löslich in Chloroform und Benzol, leicht in Alkohol, Eisessig und Äther, sehr schwer in Wasser, fast unlöslich in Ligroin (R.). — Bei der Oxydation mit Mercuriacetat-Lösung oder bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht Dihydronaphthinolin (R.). Bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol entsteht Hexahydronaphthinolin (R.). — $C_{16}H_{14}N_2 + HCl$. Hellgelbe Nadeln mit $2H_2O$ und hellgelbe Prismen mit $1H_2O$. Schmilzt wasserfrei bei ca. 270° (R.) — $2C_{16}H_{14}N_2 + H_2SO_4$. Gelb. F: 222°; sehr schwer löslich in Wasser, etwas leichter in Alkohol (R.) — $C_{16}H_{14}N_2 + HCl + AuCl_3$. Tiefrote Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 192° (Zers.) (R.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Gelbe Nadeln. F: 232—233°; schwer löslich in Alkohol (R.). — $2C_{16}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Stäbchen (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 271° (Zers.) (R.). — Pikrat $C_{16}H_{14}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 208° (Zers.) (R.). Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

[Formel: $C_6H_4<^{CH_2-CH-CH_2}_{N=C-NH}>C_6H_4$]

N-Methylderivat $C_{17}H_{16}N_2 = NC_{16}H_{13}N \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Tetrahydronaphthinolin mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (REISSERT, *B.* **27**, 2255). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 114°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Eisessig und Benzol, leicht in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

N-Acetylderivat $C_{18}H_{16}ON_2 = NC_{16}H_{13}N \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Tetrahydronaphthinolin mit überschüssigem Acetanhydrid in Gegenwart von entwässertem Natriumacetat (REISSERT, *B.* **27**, 2255). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 240°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol, Alkohol und Eisessig, schwer in Ligroin und Wasser.

x.x-Dibrom-[1.4.5.10-tetrahydro-2.3; 6.7-dibenzo-1.8-naphthyridin] (?), Dibromtetrahydronaphthinolin (?) $C_{16}H_{12}N_2Br_2$ (?). *B.* Beim Versetzen von salzsaurem Tetra-

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

hydronaphthinolin mit Bromwasser und nachfolgenden Behandeln mit verd. Natronlauge (REISSERT, *B.* **27**, 2256). — Bräunlichgelbe Nadeln mit $3C_2H_4O_2$ (aus Eisessig). Verliert bei 100° $3C_2H_4O_2$, wird gelb und schmilzt dann bei 244°. Sehr leicht löslich in heißem Eisessig, schwerer in Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol und Ligroin, unlöslich in Wasser.

5. Stammkerne $C_{17}H_{16}N_2$.

1. ***4-Methyl-2.6-diphenyl-dihydropyrimidin*** $C_{17}H_{16}N_2$ = $H_2C<\begin{smallmatrix}C(CH_3)=N\\CH(C_6H_5)\cdot N\end{smallmatrix}>C\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus ms-Benzal-acetylaceton und Benzamidin in siedender alkoholischer Lösung (RUHEMANN, *Soc.* **83**, 1373). — Platten (aus Alkohol). F: 149—150°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Eisessig, sehr leicht in Salzsäure. — $2C_{17}H_{16}N_2+2HCl+PtCl_4$. Gelb.

2. ***2-Methyl-5.6-diphenyl-2.3-dihydro-pyrazin*** $C_{17}H_{16}N_2$ = $N<\begin{smallmatrix}CH_2 — CH(CH_3)\\C(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5)\end{smallmatrix}>N$. *B.* Aus Benzil und Propylendiamin in siedendem Alkohol (STRACHE, *B.* **21**, 2363). — Nadeln (aus Alkohol). F: 111—112°; leicht löslich in heißem Alkohol, in Chloroform und Benzol, schwerer in Äther, ziemlich schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser; löst sich mit roter Farbe in konz. Schwefelsäure, auf Zusatz von Wasser scheidet sich Benzil ab (ST.). Bei der Destillation entsteht 2-Methyl-5.6-diphenyl-pyrazin (MASON, *Soc.* **63**, 1285).

3. ***5-Phenyl-3-styryl-Δ²-pyrazolin*** $C_{17}H_{16}N_2$ = $\begin{smallmatrix}H_2C — CH\cdot C_6H_5\\C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C:N\cdot NH\end{smallmatrix}$.

1.5-Diphenyl-3-styryl-Δ²-pyrazolin $C_{23}H_{20}N_2$ = $\begin{smallmatrix}H_2C — CH\cdot C_6H_5\\C_6H_5\cdot CH:CH\cdot C:N\cdot N\cdot C_6H_5\end{smallmatrix}$. Zur Konstitution vgl. STRAUS, *B.* **51** [1918], 1457 Anm. 4, 1468. — *B.* Aus Dibenzalaceton und Phenylhydrazin in siedendem Alkohol (MINUNNI, *G.* **29** II, 398; RUHEMANN, WATSON, *Soc.* **85**, 1179). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 146,5—147,5° (M.), 152—153° (R., W.). Schwer löslich in heißem Alkohol (R., W.).

4. ***2-Propyl-4-phenyl-chinazolin*** $C_{17}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Butyrylamino-benzophenon mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 170° (BISCHLER, BARAD, *B.* **25**, 3087). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 99—100°. 1 Tl. löst sich bei 19° in 11,4 Tln. 94%igem Alkohol oder in 11,6 Tln. Benzol. — $C_{17}H_{16}N_2+HCl+HgCl_2+H_2O$. Nadeln (aus Wasser). — $2C_{17}H_{16}N_2+2HCl+PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. F: 203°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_{17}H_{16}N_2+C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbe, mikroskopische Nadeln. Schmilzt unter Bräunung bei 150°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol.

(Formel: C_6H_5; N; N; $CH_2\cdot C_2H_5$)

5. ***2-Isopropyl-4-phenyl-chinazolin*** $C_{17}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen des aus 2-Amino-benzophenon und Isobuttersäureanhydrid erhaltenen öligen 2-Isobutyrylamino-benzophenons mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 170° (BISCHLER, BARAD, *B.* **25**, 3089). — Blättchen oder Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 99°. — $2C_{17}H_{16}N_2+2HCl+PtCl_4$. Ziegelrote Krystallkörner. Schmilzt unter Zersetzung bei 160°. — Pikrat $C_{17}H_{16}N_2+C_6H_3O_7N_3$. Schwefelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 140° (unter Dunkelfärbung). Schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol.

(Formel: C_6H_5; N; N; $CH(CH_3)_2$)

6. Stammkerne $C_{18}H_{18}N_2$.

1. ***2.5-Dimethyl-3.6-diphenyl-3.6-dihydro-pyrazin*** $C_{18}H_{18}N_2$ = $N<\begin{smallmatrix}CH(C_6H_5)\cdot C(CH_3)\\C(CH_3)\cdot CH(C_6H_5)\end{smallmatrix}>N$. *B.* Bei der Einw. der äquimolekularen Menge verd. Kalilauge oder von überschüssigem wäßrigem Ammoniak in der Kälte auf salzsaures α-Amino-α-phenylaceton bei Luftabschluß (GABRIEL, *B.* **41**, 1153). — Blaßgelbe Nadeln (aus Alkohol). Sintert im Vakuum bei ca. 95° und schmilzt bei ca. 140°. — Geht beim Aufbewahren an der Luft, schneller in salzsaurer Lösung durch Oxydation mit Bromwasser oder Salpetersäure in 2.5-Dimethyl-3.6-diphenyl-pyrazin über. Beim Erwärmen der salzsauren Lösung entsteht α-Amino-α-phenyl-aceton. — $C_{18}H_{18}N_2+HCl$. Gelbe Tafeln. Wird bei ca. 130° ziegelrot und schmilzt bei 147° nach vorangehendem Sintern.

2. ***2.5-Dimethyl-3.6-diphenyl-2.5-dihydro-pyrazin*** $C_{18}H_{18}N_2 = N<\begin{smallmatrix}C(C_6H_5)\cdot CH(CH_3)\\CH(CH_3)\cdot C(C_6H_5)\end{smallmatrix}>N$. *B.* Bei der Einw. der äquimolekularen Menge verd. Kalilauge oder von überschüssigem wäßrigem Ammoniak in der Kälte auf salzsaures α-Amino-propiophenon bei Luftabschluß (GABRIEL, *B.* **41**, 1148). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmilzt nach vorangehendem Sintern bei 99—100° unter Zersetzung. — Geht beim Aufbewahren, beim Erwärmen, beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder beim Behandeln der salzsauren oder essigsauren Lösung mit Eisenchlorid, Brom oder Salpetersäure in 2.5-Dimethyl-3.6-diphenyl-pyrazin über. Beim Erwärmen mit 20%iger Salzsäure unter Luftabschluß entstehen α-Amino-α-phenyl-aceton und wenig α-Amino-propiophenon. — $C_{18}H_{18}N_2 + HCl$. Braungelbe Platten (aus Alkohol + Äther). F: 167—168°. — Oxalat $C_{18}H_{18}N_2 + C_2H_2O_4$. Zinnoberrote Nadeln (aus Alkohol). F: 182° (Zers.).

3. ***2-Propyl-4.5-diphenyl-imidazol, 2-Propyl-4.5-diphenyl-glyoxalin*** $C_{18}H_{18}N_2 = \begin{smallmatrix}C_6H_5\cdot C\text{—}N\\ \|\\ C_6H_5\cdot C\cdot NH\end{smallmatrix}>C\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in die alkoh. Lösung von Benzil und Butyraldehyd (RADZISZEWSKI, *C.* **1909** I, 1883). — Gelbliche Nadeln. F: 205,5°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther, fast unlöslich in Wasser. — Oxydiert sich in Gegenwart von alkoh. Kalilauge langsam an der Luft. — $C_{18}H_{18}N_2 + HCl$. Farblose Krystalle. F: 233,5°. Löslich in warmem Wasser und in Alkohol. — Oxalat $2C_{18}H_{18}N_2 + C_2H_2O_4$. Nadeln. F: 210°. Löslich in warmem Wasser und in Alkohol.

1-Methyl-2-propyl-4.5-diphenyl-imidazol $C_{19}H_{20}N_2 = \begin{smallmatrix}C_6H_5\cdot C\text{——}N\\ \|\\ C_6H_5\cdot C\cdot N(CH_3)\end{smallmatrix}>C\cdot CH_2\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Propyl-4.5-diphenyl-imidazol mit überschüssigem Methyljodid in Alkohol (R., *C.* **1909** I, 1883). — Krystalle. Schmilzt oberhalb 110°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

4. ***2-Isopropyl-4.5-diphenyl-imidazol, 2-Isopropyl-4.5-diphenyl-glyoxalin*** $C_{18}H_{18}N_2 = \begin{smallmatrix}C_6H_5\cdot C\text{—}N\\ \|\\ C_6H_5\cdot C\cdot NH\end{smallmatrix}>C\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog 2-Propyl-4.5-diphenyl-imidazol (RADZISZEWSKI, *C.* **1909** I, 1883). — Gelbliche Krystalle. F: 246°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — $C_{18}H_{18}N_2 + HCl$. Farblose Nadeln. F: 227°. — $2C_{18}H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Orangefarbene Krystalle. F: oberhalb 290° (Zers.).

1-Methyl-2-isopropyl-4.5-diphenyl-imidazol $C_{19}H_{20}N_2 = \begin{smallmatrix}C_6H_5\cdot C\text{——}N\\ \|\\ C_6H_5\cdot C\cdot N(CH_3)\end{smallmatrix}>C\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Analog 1-Methyl-2-propyl-4.5-diphenyl-imidazol (R., *C.* **1909** I, 1883). — Gelbliche Krystalle. F: 97°.

5. ***Stammkern*** $C_{18}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel. Vielleicht besitzt das dimere Dihydrochinolin (Bd. XX, S. 351) diese Konstitution.

(Formel: $C_6H_4<\begin{smallmatrix}CH_2\\NH\end{smallmatrix}>$ CH—CH / CH—CH $<\begin{smallmatrix}CH_2\\NH\end{smallmatrix}>C_6H_4$)

7. Stammkerne $C_{19}H_{20}N_2$.

1. ***2-Isobutyl-4.5-diphenyl-imidazol, 2-Isobutyl-4.5-diphenyl-glyoxalin*** $C_{19}H_{20}N_2 = \begin{smallmatrix}C_6H_5\cdot C\text{—}N\\ \|\\ C_6H_5\cdot C\cdot NH\end{smallmatrix}>C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Sättigen einer warmen alkoholischen Lösung von Benzil und Isovaleraldehyd mit Ammoniak (JAPP, WYNNE, *Soc.* **49**, 467). — Nadeln (aus Benzol). F: 223°. — $2C_{19}H_{20}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelblichbrauner Niederschlag.

2. ***5-Acetylenyl-2-lepidyl-chinuclidin, [5-Acetylenyl-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-methan*** $C_{19}H_{20}N_2$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: CH:C·HC—CH—CH₂; CH₂; CH₂; H₂C—N—CH·CH₂·[Chinolyl-(4)])

[5-Acetylenyl-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-chlor-methan, Dehydrocinchoninchlorid $C_{19}H_{19}N_2Cl = NC_7H_{11}(C\!:\!CH)\cdot CHCl\cdot C_9H_6N$. *B.* Beim Erwärmen von bei 110° getrocknetem salzsaurem Dehydrocinchonin (Syst. No. 3514) mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 50—60° (COMSTOCK, KOENIGS, *B.* **19**, 2857). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 148—149°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Benzol, fast unlöslich in Ligroin. — Wird beim Kochen mit alkoh. Kalilauge in Dehydrocinchen (Syst. No. 3489) und Chlorwasserstoff gespalten.

3. *5-Vinyl-2-lepidyliden-chinuclidin, [5-Vinyl-chinuclidyliden-(2)]-[chinolyl-(4)]-methan, Cinchen* $C_{19}H_{20}N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. KOENIGS, *A.* 347, 172. — *B.* Aus Cinchoninchlorid (S. 250) (KOENIGS, *B.* 14, 1854; COMSTOCK, K., *B.* 17, 1985) oder Cinchonidinchlorid (S. 250) (C., K., *B.* 17, 1987; 18, 1219) bei längerem Kochen mit alkoh. Kalilauge. — Blättchen (aus Ligroin). Rhombisch bipyramidal (FRIEDLAENDER, *B.* 14, 1854; GRÜNLING, *B.* 18, 1220; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 930). F: 123° bis 125°; bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt flüchtig (K., *B.* 14, 1854). Brechungsvermögen in alkoh. Lösung: v. MILLER, ROHDE, *B.* 28, 1076. Ist in alkoh. Lösung rechtsdrehend (K., *B.* 28, 3146). — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure Cinchoninsäure und eine Verbindung, die durch Behandeln mit Bromwasser und Kochen des entstandenen Niederschlags mit schwefliger Säure in ein Tribromoxylepidin übergeführt wird (C., K., *B.* 17, 1991). Gibt beim Behandeln mit Brom in Chloroform ein Gemisch von α- und β-Cinchendibromid (S. 249) (COMSTOCK, KOENIGS, *B.* 19, 2858; 20, 2512). Bei 2-tägiger Einw. von konz. Bromwasserstoffsäure in der Kälte bildet sich Hydrobromcinchen (S. 249) (C., K., *B.* 20, 2522). Wird durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 220° (K., *B.* 14, 1854) oder mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) im Rohr auf 190° (C., K., *B.* 18, 1226; 20, 2675) oder durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) (K., *J. pr.* [2] 61, 15) unter Abspaltung von Ammoniak in Apocinchen[1]) (Bd. XXI, S. 147) übergeführt. Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure „Sulfocinchen" (s. u.) und andere Produkte (K., HÖPPNER, *B.* 31, 2361). Beim Erhitzen von Cinchen mit 25%iger Phosphorsäure oder von saurem weinsaurem Cinchen mit Wasser im Rohr auf 170—180° entstehen Merochinen (Bd. XXII, S. 19) und Lepidin (Bd. XX, S. 395) (K., *B.* 27, 901; *A.* 347, 194, 195). Lepidin erhält man auch beim Erhitzen von Cinchen mit verd. Essigsäure im Rohr auf 200° (K., *B.* 23, 2677). — $C_{19}H_{20}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 120°) (C., K., *B.* 17, 1986).

$CH_2:CH\cdot HC—CH—CH_2$ / CH_2 / CH_2 / $H_2C—N—C:CH\cdot$ Ch (Chld, Ch)

Verbindung $C_{19}H_{20}O_3N_2S$, „Sulfocinchen". *B.* Neben anderen Produkten bei mehrstündigem Erhitzen von Cinchen mit konz. Schwefelsäure im Wasserbade (KOENIGS, HÖPPNER, *B.* 31, 2361). — Farblose Nadeln (aus Chloroform + Äther), Prismen (aus Methanol oder Alkohol). Färbt sich bei 200° zinnoberrot, zersetzt sich vollständig bei ca. 280°. Leicht löslich in heißem Alkohol, heißem Benzol und in Chloroform, sehr schwer in Äther, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien. — Färbt sich am Licht bald gelb. Wandelt sich beim Kochen mit Alkohol oder beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure in die isomere Verbindung $C_{19}H_{20}O_3N_2S$ (s. u.) um. Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure Cinchoninsäure. Spaltet beim Erhitzen mit 25%iger Phosphorsäure im Rohr auf 170° bis 180° Lepidin ab.

Verbindung $C_{19}H_{20}O_3N_2S$, „Cinchensulfonsäure". *B.* Aus dem isomeren Sulfocinchen (s. o.) beim Kochen mit Alkohol oder beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure im Wasserbad (KOENIGS, HÖPPNER, *B.* 31, 2362). — Gelbes Krystallmehl. Färbt sich beim Erhitzen rot. Leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe und schwach saurer Reaktion; die wäßr. Lösung wird auf Zusatz von Mineralsäuren oder Alkalien farblos. Leicht löslich in Alkalien. Gibt in salzsaurer Lösung mit Cadmiumchlorid einen krystallinischen Niederschlag. Das Bariumsalz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Cinchen-Chld-hydroxymethylat $C_{20}H_{24}ON_2 = (HO)(CH_3)NC_7H_{10}(CH:CH)_2:CH\cdot C_9H_6N$. — *B.* Das Jodid entsteht beim Behandeln von Cinchen mit Methyljodid in Methanol (COMSTOCK, KOENIGS, *B.* 18, 1221). — Jodid $C_{20}H_{23}N_2\cdot I$. Farblose Tafeln (aus Methanol). Monoklin prismatisch (GRÜNLING, *B.* 18, 1222; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 930). F: 186° (Zers.). Sehr schwer löslich in Äther, schwer in Wasser, leicht in heißem Alkohol und in verd. Säuren. — $C_{20}H_{23}N_2\cdot Cl + HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Krystalle (aus verd. Salzsäure). Schwer löslich in kaltem Wasser.

5-[(α.β-Dibrom-vinyl)-chinuclidyliden-(2)]-[chinolyl-(4)]-methan, Dehydrocinchendibromid $C_{19}H_{18}N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Dehydrocinchen (S. 273) mit Brom in Chloroform (COMSTOCK, KOENIGS, *B.* 25, 1549). — $C_{19}H_{18}N_2Br_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 140°). Krystalle (aus verd. Salzsäure). Schmilzt oberhalb 280°.

$CHBr:CBr\cdot HC—CH—CH_2$ / CH_2 / CH_2 / $H_2C—N—C:CH\cdot$ (Chinolyl)

[1]) Für Apocinchen wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von KENNER, STATHAM, *Soc.* 1935, 299 nebenstehende Formel bewiesen.

(Formel: HO·, C_2H_5, $\cdot C_2H_5$, N)

8. 2-n-Amyl-4.5-diphenyl-imidazol, 2-n-Amyl-4.5-diphenyl-glyoxalin

$C_{20}H_{22}N_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{-}N \\ C_6H_5\cdot C\cdot NH \end{matrix} \!\!>\! C\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Sättigen einer alkoh. Lösung von Benzil und n-Capronaldehyd mit Ammoniak (RADZISZEWSKI, *C.* 1909 I, 1883). — Farblose Krystalle. F: 252°. Leicht löslich in Alkohol in der Wärme, in Benzol und Äther. — $C_{20}H_{22}N_2+HCl$. Farblos. F: 161°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Sulfat. F: 181°. — $2C_{20}H_{22}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. F: 272° (Zers.). — Oxalat. F: 77°.

1-Äthyl-2-n-amyl-4.5-diphenyl-imidazol $C_{22}H_{26}N_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{-}N \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_2H_5) \end{matrix} \!\!>\! C\cdot[CH_2]_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2-n-Amyl-4.5-diphenyl-imidazol mit überschüssigem Äthyljodid in Alkohol (R., *C.* 1909 I, 1883). — Farblos. F: 127°. Löslich in Alkohol.

9. 2-n-Hexyl-4.5-diphenyl-imidazol, 2-n-Hexyl-4.5-diphenyl-glyoxalin

$C_{21}H_{24}N_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{-}N \\ C_6H_5\cdot C\cdot NH \end{matrix} \!\!>\! C\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Analog 2-n-Amyl-4.5-diphenyl-imidazol (RADZISZEWSKI, *C.* 1909 I, 1883). — Nadeln. F: 167°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — $C_{21}H_{24}N_2+HCl$. Blättchen. F: 133°. Löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol. — Pikrat $C_{21}H_{24}N_2+C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 170°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, schwerer in Alkohol und Äther. — Oxalat $2C_{21}H_{24}N_2+C_2H_2O_4+H_2O$. F: 190°. Löslich in kaltem Alkohol, warmem Benzol und Chloroform.

1-Methyl-2-n-hexyl-4.5-diphenyl-imidazol $C_{22}H_{26}N_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C{-}N \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(CH_3) \end{matrix} \!\!>\! C\cdot[CH_2]_5\cdot CH_3$. *B.* Analog 1-Äthyl-2-n-amyl-4.5-diphenyl-imidazol (R., *C.* 1909 I, 1883). — F: 164°. Löslich in Alkohol.

M. Stammkerne $C_nH_{2n-20}N_2$.

1. Stammkerne $C_{15}H_{10}N_2$.

1. ***[Phenanthreno-9'.10':4.5-imidazol]***[1]**), *4.5-Diphenylen-imidazol*** $C_{15}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel.

1-Methyl-[phenanthreno-9'.10':4.5-imidazol][1]**), 1-Methyl-4.5-diphenylen-imidazol, Epiosin** $C_{16}H_{12}N_2 = \begin{matrix} C_6H_4\cdot C{-}N \\ C_6H_4\cdot C\cdot N(CH_3) \end{matrix} \!\!>\! CH$. *B.* Neben Phenanthrazin (S. 345) und „Phenanthroxazin" (Syst. No. 4210) beim Erhitzen von Phenanthrenchinon mit alkoh. Methylamin-Lösung im Rohr auf 90—95° (JAPP, DAVIDSON, *Soc.* 67, 34, 45; vgl. J., D., *B.* 34, 806; ZINCKE, *B.* 12, 1643). Beim Erhitzen von Morphigeninchlorid (salzsaurem 10-Amino-phenanthrol-(9), Bd. XIII, S. 725) mit Alkohol und 33%iger wäßriger Methylamin-Lösung in Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat unter Druck auf 100° (VAHLEN, *Ar. Pth.* 47, 395). — Prismen (aus Alkohol). F: 195° (korr.) (V., *Ar. Pth.* 47, 396; BERGELL, PSCHORR, *H.* 40, 573). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Wasser und Äther (V., *Ar. Pth.* 47, 396). — Physiologische Wirkung: V., *Ar. Pth.* 47, 377, 398, 408; *B.* 35, 3046; *H.* 39, 95; *Ar. Pth.* 50, 123; vgl. P., *B.* 35, 2731; B., P., *H.* 38, 31, 35; 40, 572. — $C_{16}H_{12}N_2+HCl$. Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol (Z.). — Nitrat. Nadeln. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, leichter in verd. Salpetersäure (Z.).

2. ***[Indolo-2'.3':2.3-chinolin]***[1]**), *Chinindolin*** $C_{15}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. LAWSON, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 125 [1924], 627, 634; FRIEDLAENDER, SANDER, *B.* 57 [1924], 650, 652. — *B.* Bei der Reduktion von α.β-Bis-[2-nitro-phenyl]-propionsäure mit Ferrosulfat und Ammoniak (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* 30, 3019). Beim Erhitzen von α.β-Bis-[2-nitro-phenyl]-propionitril mit alkoh. Schwefelammonium-Lösung im Rohr auf 100° (G., E., *B.* 30, 3020). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 342—343° (G., E.). Sublimierbar (G., E.). Sehr schwer löslich in heißem Benzol, Essigester, Alkohol, Chloroform

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

und Äther, schwer in siedendem Isoamylalkohol, leichter in siedendem Nitrobenzol oder Anilin (G., E.). — $C_{15}H_{10}N_2+HCl$. Gelbe Nadeln. Schmilzt bei ca. 280° unter Zersetzung (G., E.). — $2C_{15}H_{10}N_2+2HCl+PtCl_4$ (bei 100°). Gelblicher, krystallinischer Niederschlag (G., E.).

N-Acetylderivat $C_{17}H_{12}ON_2 = NC_{15}H_9N\cdot CO\cdot CH_3$. Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Benzol bestimmt (G., E., *B.* **30**, 3021). — *B.* Beim Kochen von Chinindolin mit Essigsäureanhydrid (G., E.). — Nadeln. F: 185°. Schwer löslich in Methylalkohol; löslich in etwa 10 Tln. Benzol.

x-Nitro-[indolo-2'.3':2.3-chinolin][1], **Nitrochinindolin** $C_{15}H_9O_2N_3 = NC_{15}H_8(NO_2)NH$. *B.* Beim Kochen von Chinindolin mit Salpetersäure (D: 1,4) (G., E., *B.* **30**, 3021). — Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt noch nicht bei 290°.

3. ***[Indolo-3'.2':2.3-chinolin]***[1], ***Chindolin*** („Indolin") $C_{15}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Dioxychindolin (Syst. No. 3515) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Rohr auf 150° (FICHTER, BOEHRINGER, *B.* **39**, 3940). Bei 2-tägigem Erhitzen von Indigo mit Zinkstaub und Barytwasser im Rohr auf 180° und Erhitzen des Reaktionsprodukts mit Zinkstaub (SCHÜTZENBERGER, *C. r.* **85**, 147; *J.* **1877**, 511) oder beim Erhitzen von Indigo mit stark alkal. $Na_2S_2O_4$-Lösung auf 180° und Erhitzen des Reaktionsprodukts für sich oder mit Zinkstaub (GIRAUD, *C. r.* **89**, 104, 105; *J.* **1879**, 472) oder besser Behandeln des Reaktionsprodukts in sehr verd. Natronlauge mit Natriumamalgam (G., *C. r.* **90**, 1429; *J.* **1880**, 586). Zur Erklärung dieser Reaktion vgl. GRANDMOUGIN, DESSOULAVY, *B.* **42**, 3637 Anm.; F., ROHNER, *B.* **43** [1910], 3490; NOELTING, STEUER, *B.* **43**, 3512). — Nadeln (aus Alkohol). F: 247—248° (F., B.), ca. 245° (SCH.). Sublimiert in Nadeln und Blättern unter teilweiser Zersetzung; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther mit blauer Fluorescenz (SCH.). Löslich in heißer verdünnter Salzsäure; löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Fluorescenz (SCH.). — Einw. von Chlor auf Chindolin: G., *C. r.* **90**, 1430; *J.* **1880**, 586; vgl. F., R., *B.* **43**, 3492. Chindolin liefert bei Behandlung mit Salpetersäure in der Wärme ein Dinitrochindolin [orangegelbe Krystalle (aus Alkohol)] (G., *C. r.* **90**, 1430; *J.* **1880**, 586; vgl. F., R., *B.* **43**, 3494). Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 180° entsteht eine Chindolindisulfonsäure (G., *C. r.* **90**, 1430; *J.* **1880**, 587). — $C_{15}H_{10}N_2+HCl$. Gelbe Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol (F., B.). — $C_{15}H_{10}N_2+HI$. Gelbe Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol (F., B.). — $C_{15}H_{10}N_2+HNO_3$. Gelbe Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol (F., B.). — Chloroplatinat. Gelb, krystallinisch (SCH.). — Pikrat $C_{15}H_{10}N_2+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. Löslich in Alkohol (F., B.).

[Indolo-3'.2':2.3-chinolin]-hydroxymethylat-(1)[1], **1-Methyl-[indolo-3'.2':2.3-chinoliniumhydroxyd]**[1], **Chindolinhydroxymethylat** bezw. **1-Methyl-2-oxy-1.2-dihydro-[indolo-3'.2':2.3-chinolin]**[1], **Methylchindolanol** $C_{16}H_{14}ON_2$, Formel I bezw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. Zur Konstitution der freien Base vgl. FICHTER, BOEHRINGER, *B.* **39**, 3936; F., PROBST, *B.* **40**, 3478. — *B.* Das Jodid entsteht im Gemisch mit geringen Mengen des Perjodids (s. u.) beim Erhitzen von Chindolin mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 120° (F., B., *B.* **39**, 3941). Das Perjodid entsteht als einziges Produkt beim Erhitzen von Dioxychindolin (Syst. No. 3515) mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 130—140° (F., B.). Die freie Base erhält man beim Zersetzen des Jodids mit warmer Natronlauge (F., B.). — Die Base krystallisiert aus Methanol in roten Nadeln. Zersetzt sich bei 160° unter starkem Aufschäumen (F., B.). Löslich in Benzol und in Äther mit violetter Farbe (F., B.). Bildet bei Einw. von Säuren die entsprechenden Methylindolochinoliniumsalze zurück (F., B.; F., P.). — Jodid $C_{16}H_{13}N_2\cdot I$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmeckt bitter (F., B.). — Perjodid $C_{16}H_{13}N_2\cdot I+2I$. Braune Blätter (aus Methanol). Liefert beim Kochen mit verdünnter schwefliger Säure das Jodid (F., B.).

[Indolo-3'.2':2.3-chinolin]-hydroxyäthylat-(1)[1], **1-Äthyl-[indolo-3'.2':2.3-chinoliniumhydroxyd]**[1], **Chindolinhydroxyäthylat** $C_{17}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Chindolin mit Äthyljodid und Alkohol im Rohr auf 135—140° (FICHTER, BOEHRINGER, *B.* **39**, 3941). Das Perjodid entsteht beim Erhitzen von Dioxychindolin (Syst. No. 3515) mit Äthyljodid (F., B.). — Jodid $C_{17}H_{15}N_2\cdot I$. Gelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 222—223°. Schmeckt bitter. — Perjodid $C_{17}H_{15}N_2\cdot I+2I$. Grünschwarze Nadeln (aus Alkohol). — Pikrat $C_{17}H_{15}N_2\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. Gelbe Nadeln.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

1'-Acetyl-[indolo-3'.2':2.3-chinolin] [1]**, N-Acetyl-chindolin** $C_{17}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Chindolin mit Acetanhydrid (FICHTER, BOEHRINGER, *B.* **39**, 3940). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 177—178°.

2. Stammkerne $C_{16}H_{12}N_2$.

1. ***3.6-Diphenyl-pyridazin*** $C_{16}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem beim Erwärmen von Diphenacyl mit der äquimolekularen Menge Hydrazinhydrat in alkoholischer oder essigsaurer Lösung erhaltenen 3.6-Diphenyl-dihydropyridazin durch freiwillige Oxydation an der Luft (PAAL, DENCKS, *B.* **36**, 495). Bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf γ-Chlordiphenacyl (Bd. VII, S. 774) oder auf γ-Bromdiphenacyl (P., SCHULZE, *B.* **35**, 171, 172). Bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf cis- und trans-α.β-Dibenzoyl-äthylen in Eisessig (P., SCH., *B.* **33**, 3798, 3800). Beim Erhitzen von 3.6-Diphenyl-pyridazin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3652) über ihren Schmelzpunkt (P., KÜHN, *B.* **40**, 4604). Beim Erhitzen von 3.6-Diphenyl-pyridazin-dicarbonsäure-(4.5) (Syst. No. 3676) mit 5%iger Salzsäure im Rohr (P., SCH., *B.* **33**, 3789). — Blätter (aus verd. Alkohol). F: 221—222° (P., SCH., *B.* **33**, 3789). Sublimiert unzersetzt (P., SCH., *B.* **33**, 3790). Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (P., SCH., *B.* **33**, 3790). — Hydrochlorid. Nadeln. Gibt schon beim Aufbewahren den Chlorwasserstoff vollständig ab (P., SCH., *B.* **33**, 3790).

2. ***2.3-Diphenyl-pyrazin*** $C_{16}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.3-Diphenyl-5.6-dihydro-pyrazin durch Destillation (MASON, *Soc.* **55**, 99, 100) oder beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge (MASON, DRYFOOS, *Soc.* **63**, 1297). — Prismen (aus Petroläther), Tafeln (aus 50%igem Alkohol). Monoklin prismatisch (SCHALL, *Soc.* **63**, 1298; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 838). F: 118—119°; siedet bei ca. 340° unter geringer Zersetzung (M.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser (M.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Grün umschlägt (M.). — Oxydation mit Chromessigsäure: M. Beim Kochen mit Natrium und Isoamylalkohol entstehen zwei stereoisomere 2.3-Diphenyl-hexahydropyrazine (M.). Spaltet beim Erhitzen mit verd. Salpetersäure auf 100° Benzil ab (M., D.). Beim Erwärmen mit konz. Salpetersäure entsteht x.x-Dinitro-[2.3-diphenyl-pyrazin] (gelbes, amorphes Pulver; unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Äther und Benzol, leicht in heißem Alkohol) (M.). Verbindet sich nicht mit Methyljodid (M.). — $2C_{16}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Gelbe Prismen (M.).

3. ***2.5-Diphenyl-pyrazin*** („Isoindol") $C_{16}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von α.β-Dichlor-styrol mit konz. Ammoniak im Rohr auf 180—200° (KUNCKELL, VOSSEN, *B.* **35**, 2295). Beim Kochen von ω-Chlor-acetophenon mit wäßr. Ammoniak (STAEDEL, RÜGHEIMER, *B.* **9**, 563) unter Luftzutritt (vgl. GABRIEL, *B.* **41**, 1131). Beim Stehenlassen von ω-Brom-acetophenon mit alkoh. Ammoniak (ST., KLEINSCHMIDT, *B.* **13**, 837; vgl. WOLFF, *B.* **20**, 432 Anm.) unter Luftzutritt (GA., *B.* **41**, 1131). Beim Kochen von ω-Acetoxy-acetophenon mit alkoh. Ammoniak (ST., KL., *B.* **13**, 836). Beim Behandeln von salzsaurem ω-Amino-acetophenon mit Ammoniak (BRAUN, V. MEYER, *B.* **21**, 1278) unter Luftzutritt (GA., *B.* **41**, 1131). Bei der Einw. von alkoh. Hydroxylamin auf Dypnon (Bd. VII, S. 485) (HARRIES, GOLLNITZ, *A.* **330**, 231; vgl. GABRIEL, *B.* **41**, 1133 Anm.). Aus 2.5-Diphenyl-3.6-dihydro-pyrazin (S. 260) beim Erhitzen für sich auf 100°, beim Kochen der alkoh. Lösung oder beim Versetzen der Lösung in Eisessig mit Brom, Salpetersäure oder Alkalinitrit (GA., *B.* **41**, 1134). Beim Erhitzen von 1.4-Dibenzyl-2.5-diphenyl-1.4-dihydro-pyrazin über den Schmelzpunkt (MASON, WINDER, *Soc.* **63**, 1363). Bei der Destillation von 3-Oxo-2.5-diphenyl-3.4-dihydro-pyrazin (?) (F: 197°) (Syst. No. 3573) mit Zinkstaub (JAPP, KNOX, *Soc.* **87**, 704). Beim Erhitzen von 3.6-Diphenyl-pyrazin-dicarbonsäure-(2.5) (Syst. No. 3676) mit Eisessig im Rohr auf 150° bis 180° (KOLB, *A.* **291**, 279). — Nadeln oder Blättchen (aus Eisessig), Nadeln (aus Alkohol). Die Krystalle zeigen Pleochroismus (ST., KL., *B.* **11**, 1744). Monoklin (FRIEDLAENDER, *Z. Kr.* **3**, 177; *J.* **1879**, 475). F: 196° (korr.) (WOLFF, *B.* **20**, 432 Anm.). Sublimiert in Blättchen (ST., R., *B.* **9**, 564). Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (ST., *B.* **10**, 1832). Löslich in heißer konzentrierter Salzsäure, fällt aus dieser Lösung beim Verdünnen mit Wasser wieder aus (ST., R., *B.* **9**, 564). — Sublimiert aus schmelzendem Ätzkali oder aus schwach glühendem Ätzkalk fast unzersetzt heraus (ST., *B.* **10**, 1833). Bei der Reduktion mit konz. Jodwasserstoffsäure entsteht eine bei 125° schmelzende Base, die beim Erhitzen mit Acetanhydrid eine bei 190° schmelzende, in hellgelben Nadeln krystallisierende

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Acetylverbindung liefert (St., Kl., *B.* **11**, 1746). — $C_{16}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelrotbraune Blättchen. Schmilzt noch nicht bei 300° (Schmidt, *B.* **22**, 3254). Wird durch Wasser, verd. Salzsäure oder Alkohol zersetzt (Sch.).

2.5-Bis-[4-chlor-phenyl]-pyrazin $C_{16}H_{10}N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Einw. von alkoh. Ammoniak auf 4-Chlor-ω-brom-acetophenon (Collet, *Bl.* [3] **25**, 930). — Blätter (aus Chloroform). F: 200—201°. Schwer löslich in siedendem Alkohol; löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die auf Zusatz von Wasser verschwindet. — Wird von siedender Salpetersäure (D: 1,40) nicht angegriffen.

2.5-Bis-[4-brom-phenyl]-pyrazin $C_{16}H_{10}N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei Einw. von alkoh. Ammoniak auf 4.ω-Dibrom-acetophenon (C., *Bl.* [3] **25**, 930). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform). F: 235° bis 236°. Schwer löslich in siedendem Alkohol; löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die auf Zusatz von Wasser verschwindet. — Wird von siedender Salpetersäure (D: 1,40) nicht angegriffen.

4. ***2.6-Diphenyl-pyrazin*** $C_{16}H_{12}N_2$, s. nebenstehendeFormel. *B.* Beim Erhitzen des Monoimids des Benzyl-diphenacylamins (Bd. XIV, S. 54) über 150° (Mason, Winder, *Soc.* **63**, 1368). Beim Erhitzen von salzsaurem 4-Benzyl-2.6-diphenyl-1.4-dihydro-pyrazin (S. 260) auf 200—210° (M., W.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 88—89°. Sehr leicht löslich in Äther und Benzol, mäßig in kaltem Alkohol und Petroläther, unlöslich in Wasser. — $2C_{16}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Goldgelbe Schuppen. Schwer löslich in Alkohol.

5. ***1-Styryl-phthalazin*** $C_{16}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1-Methyl-phthalazin (S. 183) mit Benzaldehyd auf 100° (Gabriel, Eschenbach, *B.* **30**, 3036). — Prismen (aus Chloroform + Ligroin). F: 115°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, kaum in Ligroin. — Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor entsteht 1-β-Phenäthyl-phthalazin (S. 262). — $C_{16}H_{12}N_2 + HCl$ (bei 90°). Gelbe Rhomben (aus Alkohol). F: 220—221°.

6. ***5-Phenyl-[indeno-1'.2':3.4-pyrazol]***[1], ***5-Phenyl-3.4(CH₂)-benzylen-pyrazol*** $C_{16}H_{12}N_2$, Formel I bezw. II.

2.5 (oder 1.5)-Diphenyl-[indeno-1'.2':3.4-pyrazol][1], **2.5 (oder 1.5)-Diphenyl-3.4(CH₂)-benzylen-pyrazol** $C_{22}H_{16}N_2$, Formel III oder IV. *B.* Beim Erhitzen von β-Benzoyl-α-hydrindon (Bd. VII, S. 813) mit Phenylhydrazin auf dem Wasserbad (Thiele, Falk, *A.* **347**, 121). — Nadeln (aus Alkohol). F: 174°.

7. ***9.10-Dihydro-2.3-benzo-phenazin*** („Dihydro-lin.-naphthophenazin") $C_{16}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.3-Dioxy-naphthalin mit o-Phenylendiamin auf 180° (Hinsberg, *A.* **319**, 260). — Krystallpulver. Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Ist luftbeständig und verändert sich beim Erhitzen auf 180° nicht.

8. ***9.10-Dihydro-1.2-benzo-phenazin*** $C_{16}H_{12}N_2$, Formel V.

Bis-[6.8-dinitro-9.10-dihydro-1.2-benzo-phenazinyl-(9)] $C_{32}H_{18}O_8N_8$, Formel VI. *B.* Beim Erhitzen von 2.4.6.2'.4'.6'-Hexanitro-azobenzol mit β-Naphthylamin in Toluol (Leemann, Grandmougin, *B.* **41**, 1305). — Grünliche Nadeln (aus Xylol). Löslich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

9. ***1.4(?)-Dihydro-5.6; 7.8-dibenzo-chinoxalin, 1.4(?)-Dihydro-[phenanthreno-9'.10':2.3-pyrazin]*** [1]) $C_{16}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Phenanthrenchinon mit Äthylendiamin in Alkohol bis nahe zum Sieden (MASON, *Soc.* 63, 1286). — Nadeln. F: 97—99°. Sehr leicht löslich in kaltem Aceton, leicht in kaltem Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Petroläther. — Geht beim Aufbewahren an der Luft, bei der Oxydation mit Eisenchlorid oder beim Erwärmen mit Mineralsäuren in [Phenanthreno-9'.10':2.3-pyrazin] über. — $2C_{16}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 90°). Braunroter Niederschlag. Unlöslich in Alkohol.

10. ***1.5-Dihydro-2.3; 6.7-dibenzo-1.8-naphthyridin, 1.4'-Dihydro-[chinolino-2'.3':2.3-chinolin]*** [1]), ***Dihydronaphthinolin*** $C_{16}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Tetrahydronaphthinolin bei der Oxydation mit Mercuriacetat-Lösung (REISSERT, *B.* 27, 2257) oder bei der Destillation mit Zinkstaub (R., *B.* 27, 2260). — Blätter (aus Alkohol). F: 201°. Sehr leicht löslich in Eisessig und Chloroform, leicht in Äther und Benzol, schwer in Ligroin. Die Lösungen der freien Base und ihrer Salze fluorescieren grün. — Hydrochlorid. Orangegelbe Krystalle. F: ca. 230°. — $2C_{16}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Schmilzt noch nicht bei 300°. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 241° (Zers.). In allen Lösungsmitteln fast unlöslich.

N-Acetylderivat $C_{18}H_{14}ON_2 = NC_{16}H_{11}N\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von Dihydronaphthinolin mit Acetanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (R., *B.* 27, 2258). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 174°.

3. Stammkerne $C_{17}H_{14}N_2$.

1. ***4-Methyl-2.6-diphenyl-pyrimidin*** $C_{17}H_{14}N_2$, Formel I.

4-Methyl-2-phenyl-6-[3-nitro-phenyl]-pyrimidin $C_{17}H_{13}O_2N_3$, Formel II. *B.* Bei der Einw. von ms-[3-Nitro-benzal]-acetylaceton auf Benzamidin (RUHEMANN, *Soc.* 83, 1375). — Nadeln (aus Alkohol). F: 137—138°. Leicht löslich in heißem Alkohol; unlöslich in kalter Salzsäure. Liefert beim Kochen mit Salzsäure ein in farblosen Platten krystallisierendes, unbeständiges Hydrochlorid. — Bei der Reduktion mit Eisen und Salzsäure entsteht 4-Methyl-2-phenyl-6-[3-amino-phenyl]-pyrimidin.

2. ***2-Methyl-5.6-diphenyl-pyrazin*** $C_{17}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation von 2-Methyl-5.6-diphenyl-2.3-dihydropyrazin (S. 264) (MASON, *Soc.* 63, 1285). — Krystallpulver (aus Aceton). F: 86—87°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, leicht in kaltem Äther, Benzol und warmem Petroläther, mäßig in kaltem Alkohol. Löslich in konz. Schwefelsäure und in konz. Salzsäure mit gelber Farbe. — Pikrat $C_{17}H_{14}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 137—138°. Leicht löslich in kaltem Äther, Benzol und Alkohol, sehr schwer in Petroläther.

3. ***4-Methyl-2-styryl-chinazolin*** $C_{17}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Cinnamoylamino-acetophenon (Bd. XIV, S. 44) mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 150° (BISCHLER, HOWELL, *B.* 26, 1394). — Nadeln. F: 96°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Benzol. — $C_{17}H_{14}N_2 + HCl$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag.

4. ***N.N'-Benzal-naphthylendiamin-(2.3), 2-Phenyl-[naphtho-2'.3':4.5-imidazolin]*** [1]) $C_{17}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel.

1.3-Bis-benzalamino-2-phenyl-[naphtho-2'.3':4.5-imidazolin] [1]) $C_{31}H_{24}N_4 = C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(N:CH\cdot C_6H_5)}{N(N:CH\cdot C_6H_5)}>CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Kochen von [Naphthylen-(2.3)]-dihydrazin (Bd. XV, S. 583) mit überschüssigem Benzaldehyd in Alkohol (FRANZEN, *B.* 38, 269; *J. pr.* [2] 76, 229). — Gelbe Nadeln (aus Xylol). F: 227—228° (Zers.); unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol; 1 g Substanz löst sich in 37 cm³ siedendem Xylol oder in 3 l Xylol von Zimmertemperatur (F., *B.* 38, 270; *J. pr.* [2] 76, 230). — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure + Eisessig 1-Benzalamino-2-phenyl-[naphtho-2'.3':4.5-imidazol] (S. 282) (F., *J. pr.* [2] 73, 557, 563).

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

1.3-Bis-[3-chlor-benzalamino]-2-[3-chlor-phenyl]-[naphtho-2'.3':4.5-imidazolin][1]) $C_{31}H_{21}N_4Cl_3 = C_{10}H_6<^{N(N:CH\cdot C_6H_4Cl)}_{N(N:CH\cdot C_6H_4Cl)}>CH\cdot C_6H_4Cl$. *B.* Beim Kochen von [Naphthylen-(2.3)]-dihydrazin (Bd. XV, S. 583) mit überschüssigem 3-Chlor-benzaldehyd in Alkohol (FRANZEN, *J. pr.* [2] **76**, 231). — Gelbes, krystallinisches Pulver. F: 218°. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

5. ***N.N'-Benzal-naphthylendiamin-(1.2), 2-Phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazolin]***[1]) $C_{17}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel.

(Formel: Naphthalinring mit NH, NH $>CH\cdot C_6H_5$)

1.2-Diphenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazolin][1]) $C_{23}H_{18}N_2$ = $C_{10}H_6<^{NH}_{N(C_6H_5)}>CH\cdot C_6H_5$. Vgl. hierzu N^2-Phenyl-N^1-benzal-naphthylendiamin-(1.2), Bd. XIII, S. 199.

3-Äthyl-1.2-diphenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazolin][1]) $C_{25}H_{22}N_2$ = $C_{10}H_6<^{N(C_2H_5)}_{N(C_6H_5)}>CH\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von N^1-Äthyl-N^2-phenyl-naphthylen-diamin-(1.2) mit Benzaldehyd auf 120° (O. FISCHER, *B.* **26**, 191). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108°. Leicht löslich in Äther, Ligroin und Benzol. — Wird beim Kochen mit verd. Salzsäure in die Ausgangsprodukte gespalten.

6. ***2.3-Dimethyl-[indeno-1'.2':6.7-chinoxalin]***[1]), ***2.3-Dimethyl-6.7-benzylen-chinoxalin, 5.6-Dimethyl-[fluoreno-2'.3':2.3-pyrazin]***[1]) $C_{17}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Versetzen der warmen essigsauren Lösung von 2.3-Diamino-fluoren mit Diacetyl (DIELS, SCHILL, TOLSON, *B.* **35**, 3288). — Nadeln (aus 50%iger Essigsäure).

(Formel: Fluorengerüst mit CH_2, Pyrazinring mit N, N, $\cdot CH_3$, $\cdot CH_3$)

4. Stammkerne $C_{18}H_{16}N_2$.

1. ***2.5-Di-p-tolyl-pyrazin*** $C_{18}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von α.β-Dichlor-α-p-tolyl-äthylen mit überschüssigem konzentriertem Ammoniak im Rohr auf 180° bis 200° (KUNCKELL, VOSSEN, *B.* **35**, 2295). — Blättchen (aus Alkohol). Sublimierbar. F: 204°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol.

(Formel: $CH_3\cdot C_6H_4\cdot$ Pyrazinring N, N $\cdot C_6H_4\cdot CH_3$)

2. ***2.5-Dimethyl-3.6-diphenyl-pyrazin*** $C_{18}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Stehenlassen der Lösung von α-Brom-propiophenon mit alkoh. Ammoniak (SCHMIDT, *B.* **22**, 3253; COLLET, *Bl.* [3] **17**, 70). Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf α-Brom-α-phenyl-aceton (KOLB, *A.* **291**, 267). Durch Reduktion von Acetylbenzoyldioxim (Bd. VII, S. 678) mit Zinn und Salzsäure und nachfolgende Behandlung des Reduktionsprodukts mit Natronlauge bei Luftzutritt (K., *A.* **291**, 270; vgl. GABRIEL, *B.* **41**, 1155). Man läßt eine mit Ammoniak übersättigte Lösung des salzsauren α-Amino-propiophenons in flacher Schale bei Luftzutritt stehen (BEHR-BREGOWSKI, *B.* **30**, 1524; vgl. SCH., *B.* **22**, 3253; G., *B.* **41**, 1148). Bei der Einw. von Natronlauge oder Natriumacetat auf salzsaures α-Amino-α-phenyl-aceton unter Luftzutritt (KOLB, *A.* **291**, 269, 277; vgl. G., *B.* **41**, 1153). Aus 2.5-Dimethyl-3.6-diphenyl-2.5-dihydro-pyrazin beim Erwärmen, beim Umkrystallisieren aus Alkohol, schneller beim Versetzen der salzsauren oder essigsauren Lösung mit Eisenchlorid, Bromwasser oder Salpetersäure (G., *B.* **41**, 1150). Aus 2.5-Dimethyl-3.6-diphenyl-3.6-dihydro-pyrazin beim Verdunsten der alkoh. Lösung oder beim Versetzen der salzsauren Lösung mit Bromwasser oder Salpetersäure (G., *B.* **41**, 1154). — Nadeln (aus Alkohol), Säulen (aus Essigester). F: 124° (SCH.), 124—125° (C.), 125—126° (BE.-BR.), 126° (K.). Sublimierbar (K.). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol (C.). Löslich in warmer konzentrierter Salzsäure; fällt aus dieser Lösung auf Zusatz von Wasser unverändert wieder aus (SCH.). — Bei der Oxydation mit Permanganat-Lösung entsteht 3.6-Diphenyl-pyrazin-dicarbonsäure-(2.5) (Syst. No. 3676) (K.). — $2C_{18}H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbes, krystallinisches Pulver (C.). Wird durch Wasser zersetzt (SCH.). — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 153—154° (K.).

(Formel: $CH_3\cdot$, $C_6H_5\cdot$ Pyrazinring N, N $\cdot C_6H_5$, $\cdot CH_3$)

3. ***2-Methyl-2-phenyl-2.3-dihydro-perimidin*** $C_{18}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1 Mol Acetophenon mit 1 Mol Naphthylendiamin-(1.8) in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (SACHS, *A.* **365**, 163, 164). Neben 2-Methyl-perimidin (S. 215) beim Kochen von 1 Mol Benzoylaceton mit 2 Mol Naphthylendiamin-(1.8) in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (S.). — Krystalle. F: 213°.

(Formel: C_6H_5, CH_3 an C; HN, NH; Naphthalinring)

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

4. ***Tetrahydrodichinolyl - (4.4')*** $C_{18}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel.

CH=CH—HC=HC / NH—CH … HC—NH (Formel)

1.1' - Dimethyl - tetrahydrodichinolyl - (4.4') $C_{20}H_{20}N_2 = CH_3 \cdot NC_9H_7 \cdot C_9H_7N \cdot CH_3$. *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von N-Methyl-chinoliniumjodid in Wasser bei 50—60° (EMMERT, *B.* **42**, 1999). — Krystallinische Flocken (aus Äther + Alkohol). Reduziert Silbernitrat in der Wärme.

1.1' - Diäthyl - tetrahydrodichinolyl - (4.4') $C_{22}H_{24}N_2 = C_2H_5 \cdot NC_9H_7 \cdot C_9H_7N \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Verhält sich wie das entsprechende Dimethyl-Derivat (E., *B.* **42**, 1999).

5. ***2.2'-Dimethyl-diindolyl-(5.5')*** $C_{18}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4.4'-Bis-isopropylidenhydrazino-diphenyl (Bd. XV, S. 585) mit Zinkchlorid auf 220° (ARHEIDT, *A.* **239**, 212). — F: 270°. Destilliert unzersetzt. Schwer löslich in Wasser, Äther, Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig. Die mit Salzsäure versetzte alkoholische Lösung färbt einen Fichtenspan zunächst orange, später dunkelrot.

5. Stammkerne $C_{19}H_{18}N_2$.

1. ***Bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-methan, 3.3'-Methylen-bis-[2-methyl-indol]*** $C_{19}H_{18}N_2 = C_6H_4\!<\!\underset{NH}{\overset{C}{}}\!\!>\!C \cdot CH_3 \; \cdot CH_2 \cdot \; CH_3 \cdot C\!<\!\underset{NH}{\overset{C}{}}\!\!>\!C_6H_4$. *B.* Bei der Einw. von Formaldehyd-Lösung auf 2-Methyl-indol (VOISENET, *Bl.* [4] **5**, 738; v. WALTHER, CLEMEN, *J. pr.* [2] **61**, 256). — Prismen (aus Aceton), Nadeln (aus Alkohol oder Äther). F: 230—231° (v. W., CL.). Bräunt sich gegen 200°, erweicht bei ca. 230° und ist bei 240° vollständig geschmolzen (V.). Fast unlöslich in Wasser, Ligroin und Petroläther, schwer in Alkohol, Eisessig und Benzol, leicht in Aceton (v. W., CL.). Löslich in konz. Salzsäure (V.). — Färbt sich an der Luft und am Licht allmählich rot (V.). Wird durch Oxydationsmittel leicht in einen roten Farbstoff übergeführt (V.). — Gibt die Fichtenspan-Reaktion (V.). Die salzsaure Lösung scheidet auf Zusatz von Platin- oder Goldchlorid dunkelgraue, krystallinische Niederschläge aus, die beim Aufbewahren an der Luft eine rotviolette Farbe annehmen (V.).

Bis-[Bz-nitro-2-methyl-indolyl-(3)]-methan, 3.3'-Methylen-bis-[Bz-nitro-2-methyl-indol] $C_{19}H_{16}O_4N_4 = O_2N \cdot C_6H_3\!<\!\underset{NH}{\overset{C}{}}\!\!>\!C \cdot CH_3 \; \cdot CH_2 \cdot \; CH_3 \cdot C\!<\!\underset{NH}{\overset{C}{}}\!\!>\!C_6H_3 \cdot NO_2$. *B.* Aus Bz-Nitro-2-methyl-indol und Formaldehyd-Lösung in siedendem Alkohol (v. WALTHER, CLEMEN, *J. pr.* [2] **61**, 274). — Gelbes Krystallpulver (aus Äther). F: 131°. Unlöslich in Petroläther, schwer löslich in kaltem Wasser und in Äther, leicht in Eisessig, sehr leicht in Alkohol, Chloroform und Benzol.

2. ***5-Acetylenyl-2-lepidyliden-chinuclidin, [5-Acetylenyl-chinuclidyliden-(2)]-chinolyl-(4)]-methan, Dehydrocinchen*** $C_{19}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Dehydrocinchoninchlorid (S. 265) (COMSTOCK, KOENIGS, *B.* **19**, 2857), α-Cinchendibromid (S. 249) (C., K., *B.* **19**, 2859) oder β-Cinchendibromid (S. 249) (C., K., *B.* **20**, 2514) mit alkoh. Kalilauge. — Nadeln mit 3 H_2O (aus verd. Alkohol); F (wasserhaltig): ca. 60°; verliert das Krystallwasser im Vakuum über Schwefelsäure und wird dann harzig (C., K., *B.* **19**, 2858). Brechungsvermögen in alkoh. Lösung: v. MILLER, ROHDE, *B.* **28**, 1077. — Gibt mit Brom in Chloroform Dehydrocinchendibromid (S. 266) (C., K., *B.* **25**, 1549). — $C_{19}H_{18}N_2 + 2HBr$. Prismen (aus verd. Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol (C., K., *B.* **19**, 2858). — $C_{19}H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellrote Tafeln. Sehr schwer löslich (C., K., *B.* **19**, 2858).

6. Stammkerne $C_{20}H_{20}N_2$.

1. ***3-tert.-Butyl-5.6-diphenyl-pyridazin*** $C_{20}H_{20}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von β-Trimethylacetyl-α-benzoyl-styrol (Bd. VII, S. 821) mit überschüssigem Hydrazinhydrat in Alkohol (JAPP, WOOD, *Soc.* **87**, 711). — Krystalle (aus Alkohol). F: 185—186°.

2. ***2.5-Dimethyl-3.6-dibenzyl-pyrazin*** $C_{20}H_{20}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt die wäßr. Lösung von α-Amino-α-benzyl-aceton mit Natronlauge, löst das ausgeschiedene harzige Produkt in verd. Schwefelsäure und versetzt die Lösung mit Eisenchlorid (SONN, *B.* **40**, 4669). — Stäbchen (aus Alkohol). F: 97—98°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. — Bei der Oxydation mit Chromessigsäure entsteht 2.5-Dimethyl-3.6-dibenzoyl-pyrazin. — $C_{20}H_{20}N_2 + HCl + AuCl_3$. Prismen. Schmilzt bei 164—165° unter Aufschäumen. — $2C_{20}H_{20}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rotgelbe Krystalle. F: 197—198°. — Pikrat $C_{20}H_{20}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 125—126°.

3. ***2.5-Diäthyl-3.6-diphenyl-pyrazin*** $C_{20}H_{20}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α-Brom-butyrophenon und alkoh. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (COLLET, *Bl.* [3] **17**, 76). — Krystalle. F: 140°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — $2C_{20}H_{20}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes, unlösliches Pulver.

4. ***2.3-Diphenyl-5.6.7.8.9.10-hexahydro-chinoxalin*** $C_{20}H_{20}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Hexahydro-o-phenylendiamin beim Erwärmen mit 1 Mol Benzil in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad oder beim Erhitzen mit 1 Mol Benzoin im Rohr auf 100° (EINHORN, BULL, *A.* **295**, 217, 219). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 167—169°. Destilliert unzersetzt. — Wird von Mineralsäuren in Benzil und Hexahydro-o-phenylendiamin zerlegt.

5. ***N.N'-Cuminal-naphthylendiamin-(2.3), 2-[4-Isopropyl-phenyl]-[naphtho-2'.3':4.5-imidazolin]***[1] $C_{20}H_{20}N_2$, s. nebenstehende Formel.

1.3-Bis-cuminalamino-2-[4-isopropyl-phenyl]-[naphtho-2'.3':4.5-imidazolin][1] $C_{40}H_{42}N_4 = C_{10}H_6{<}{N[N:CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2] \atop N[N:CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2]}{>}CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Behandeln von [Naphthylen-(2.3)]-dihydrazin mit etwas mehr als 3 Mol p-Isopropyl-benzaldehyd in Alkohol (FRANZEN, SCHEUERMANN, *J. pr.* [2] **77**, 209). — Gelbe Nadeln (aus Xylol). F: 220°. Leicht löslich in siedendem Benzol, schwer in Ligroin, Essigester und Alkohol, unlöslich in Wasser. 1 g löst sich in ca. 120 cm³ siedendem Isoamylalkohol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Gibt beim Kochen mit Salzsäure in Eisessig das salzsaure Salz des 1-Amino-2-[4-isopropyl-phenyl]-[naphtho-2'.3':4.5-imidazols].

6. ***3''-Methyl-5'-isopropyl-1.4(?)-dihydro-[dibenzo-1'.2':5.6; 1''.2'':7.8-chinoxalin]***[1], ***1'-Methyl-7'-isopropyl-1.4(?)-dihydro-[phenanthreno-9'.10':2.3-pyrazin]***[1] $C_{20}H_{20}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Retenchinon (vgl. BUCHER, *Am. Soc.* **32** [1910], 374) mit Äthylendiamin und Alkohol (MASON, *Soc.* **63**, 1288). — Gelbe Nadeln (aus Aceton). F: 77—79°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Petroläther. — Bei der Oxydation mit Eisenchlorid entsteht 1'-Methyl-7'-isopropyl-[phenanthreno-9'.10':2.3-pyrazin].

7. ***α.α-Bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-äthan, 3.3'-Äthyliden-bis-[2-methyl-indol]*** $C_{20}H_{20}N_2 = C_6H_4{<}{C \atop NH}{>}C\cdot CH_3 \;\; -CH(CH_3)- \;\; CH_3\cdot C{<}{C \atop NH}{>}C_6H_4$. *B.* Bei mehrstündigem Erwärmen von 1 Tl. Paraldehyd mit 2 Tln. 2-Methyl-indol und 0,2 Tln. Zinkchlorid auf dem Wasserbad (E. FISCHER, *B.* **19**, 2988; *A.* **242**, 376). — Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 191° (unkorr.) (F.). Destilliert fast unzersetzt (F.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton (F., *A.* **242**, 377). Gibt die Fichtenspan-Reaktion (F., *A.* **242**, 377).

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

7. Stammkerne $C_{21}H_{22}N_2$.

1. ***2.3''(oder 3.3'')-Dimethyl-5'-isopropyl-1.4(?)-dihydro-[dibenzo-1'.2':5.6; 1''.2'':7.8-chinoxalin]*** [1], ***5.1' (oder 6.1')-Dimethyl-7'-isopropyl-1.4(?)-dihydro-[phenanthreno-9'.10':2.3-pyrazin]*** [1]) $C_{21}H_{22}N_2$, Formel I oder II. *B.* Beim Kochen von Retenchinon (vgl. BUCHER, *Am. Soc.* **32** [1910], 374) mit Propylendiamin und Alkohol (MASON, *Soc.* **63**, 1291). — Gelbe Nadeln (aus Aceton + Wasser). Sintert bei 75—80° und schmilzt bei 83—85°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther. — Bei der Oxydation mit Eisenchlorid entsteht 5.1'(oder 6.1')-Dimethyl-7'-isopropyl-[phenanthreno-9'.10':2.3-pyrazin] (S. 291).

2. α.α-***Bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-propan, 3.3'-Propyliden-bis-[2-methyl-indol]*** $C_{21}H_{22}N_2$ = $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C}{NH}>C\cdot CH_3$—$CH(C_2H_5)$—$CH_3\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C}{NH}>C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-indol mit Propionaldehyd im Rohr auf 100° (RENZ, LOEW, *B.* **36**, 4326). — Prismen (aus siedendem Alkohol). F: 180°. Löslich in Aceton, Chloroform, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser.

8. β-Methyl-α.α-bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-propan, 3.3'-Isobutyliden-bis-[2-methyl-indol] $C_{22}H_{24}N_2$ =

$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C}{NH}>C\cdot CH_3$—$CH[CH(CH_3)_2]$—$CH_3\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C}{NH}>C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-indol mit Isobutyraldehyd im Rohr auf 100° (RENZ, LOEW, *B.* **36**, 4327). — Prismatische Tafeln (aus Aceton). F: 207°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Benzol.

9. β-Methyl-δ.δ-bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-butan, 3.3'-Isoamyliden-bis-[2-methyl-indol] $C_{23}H_{26}N_2$ =

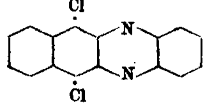
$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C}{NH}>C\cdot CH_3$—$CH[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]$—$CH_3\cdot C<\genfrac{}{}{0pt}{}{C}{NH}>C_6H_4$. *B.* Aus 1 Mol Isovaleraldehyd und 2 Mol 2-Methyl-indol (FREUND, *B.* **37**, 323). — Nadeln. F: 157°.

N. Stammkerne $C_nH_{2n-22}N_2$.

1. Stammkerne $C_{16}H_{10}N_2$.

1. ***2.3-Benzo-phenazin, [(Benzo-1'.2':2.3)-(naphtho-2''.3'':5.6)-pyrazin]*** [1]) (lin. Naphthophenazin) $C_{16}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 9.10-Dihydro-2.3-benzo-phenazin mit Kaliumdichromat in Essigsäure auf dem Wasserbad (HINSBERG, *A.* **319**, 261). — Rote Blättchen (aus Benzol). F: 233°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und heißem Eisessig, schwer in Alkohol. — Liefert beim Reduzieren mit Zinnchlorür, Eisessig und Salzsäure oder mit alkoh. Schwefelammonium-Lösung 9.10-Dihydro-2.3-benzo-phenazin. Verhalten gegen konz. Salzsäure und gegen Benzolsulfinsäure in Eisessig: H. 2.3-Benzophenazin gibt beim Kochen mit Anilin in Eisessig und nachfolgenden Umkrystallisieren des Reaktionsprodukts aus Alkohol 6-Anilino-2.3-benzo-phenazin. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber, in konz. Salzsäure mit grüngelber Farbe.

1.4-Dichlor-2.3-benzo-phenazin $C_{16}H_8N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.1.4.4-Tetrachlor-2.3-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin und o-Phenylendiamin in Eisessig (ZINCKE, FRIES, *A.* **334**, 360). — Rote, blauschimmernde Nadeln (aus Chloroform). F: 265°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, etwas leichter in heißem Chloroform. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelbraun und wird bei Zusatz von wenig Wasser grün.



[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

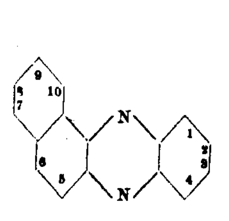
2. ***1.2-Benzo-phenazin, [(Benzo-1'.2':2.3)-(naphtho-1''.2'':5.6)-pyrazin]*** [1]) (ang. Naphthophenazin, in der Literatur häufig schlechthin Naphthophenazin [2]) genannt) $C_{16}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von β-Naphthylamin mit Nitrobenzol und feuchtem Natriumhydroxyd auf 115—140° (WOHL, AUE, *B.* **34**, 2448). Aus Phenyl-β-naphthyl-nitrosamin beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure bei Zimmertemperatur (O. FISCHER, HEPP, *B.* **20**, 2474). Durch Oxydation eines Gemisches aus o-Phenylendiamin und β-Naphthol mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung (WITT, *B.* **20**, 576). Aus o-Phenylendiamin und Naphthochinon-(1.2) in 50%iger Essigsäure bei 0° (WITT). Beim Kochen von o-Phenylendiamin mit 1-Nitroso-naphthol-(2) in Essigsäure + Salzsäure (ULLMANN, HEISLER, *B.* **42**, 4263). Aus N^1-Phenyl-naphthylendiamin-(1.2) (NOELTING, GRANDMOUGIN, FREIMANN, *B.* **42**, 1382) oder N^2-Phenyl-naphthylendiamin-(1.2) (FI., *B.* **26**, 188; N., GR., FR.) bei der trocknen Destillation mit Bleioxyd. Beim Kochen von 1-Benzolazo-N-phenyl-naphthylamin-(2) mit Eisessig + konz. Salzsäure (ZINCKE, LAWSON, *B.* **20**, 1169). Beim Erhitzen von 1-p-Sulfobenzolazo-2-anilino-naphthalin mit verd. Schwefelsäure (WITT). Beim Behandeln von [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 4⟩-[3-anilino-naphthoesäure-(2)] mit Zinn und Salzsäure (WILKE, Dissert. [Rostock 1895], S. 26). Durch trockne Destillation von 1.2-Benzo-phenazin-N-oxyd (S. 277) mit Eisenpulver (WOHL, AUE) oder von 3.4-Dioxy-1.2-benzo-phenazin mit Zinkstaub (Z., WIEGAND, *A.* **286**, 78). Durch trockne Destillation von 1-Phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazolthion-(2)] mit Bleioxyd (FI.) oder von Rosindon (S. 453) mit Zinkstaub (FI., HEPP, *A.* **256**, 239). Beim Destillieren von 1.2-Benzo-phenazin-carbonsäure-(4) (U., HEI., *B.* **42**, 4266). Aus 6-Amino-1.2-benzo-phenazin beim Kochen mit Natriumnitrit und wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure (NIETZKI, OTTO, *B.* **21**, 1600). Durch trockne Destillation von 3.4-Oxido-3.4-dihydro-1.2-benzo-phenazin mit Zinkstaub (Z., *B.* **26**, 622).

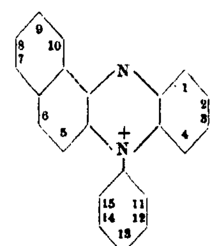
Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 142,5° (WITT, *B.* **20**, 574), 142° (O. FISCHER, HEPP, *B.* **20**, 2474; *A.* **256**, 239; NIETZKI, OTTO, *B.* **21**, 1600). Sublimiert bei ca. 200° in gelben Nadeln (W.; N., O.). Destilliert unzersetzt oberhalb 360°; sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Benzol (W.); löslich in Wasser und Eisessig mit gelber (W.), in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe (W.; F., *B.* **26**, 188).

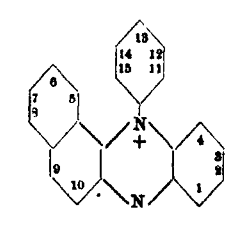
Gibt beim Erwärmen mit Eisessig und Acetanhydrid auf dem Wasserbad und nachfolgenden Kochen des Reaktionsgemisches mit Chromsäure 1.2-Benzo-phenazinchinon-(3.4), das Lacton des 3-Oxy-2-[2-carboxy-phenyl]-chinoxalins [3]) (Syst. No. 4554) und eine geringe Menge 2(CO).3-Benzoylen-chinoxalin (O. FISCHER, *B.* **36**, 3624; F., SCHINDLER, *B.* **39**, 2239). Liefert beim Behandeln mit Zinnchlorür und Salzsäure (WITT, *B.* **20**, 575) oder mit Natriumamalgam in Eisessig + Salzsäure (HINSBERG, GARFUNKEL, *A.* **292**, 263) eine Base, deren salzsaures Salz violette Krystalle bildet und die durch Einw. von Luft (H., G.) oder Ferrichlorid (WITT) wieder in 1.2-Benzo-phenazin zurückverwandelt wird. Zur Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure vgl. a. WOHL, AUE, *B.* **34**, 2449. Verhalten von 1.2-Benzophenazin beim Erhitzen mit alkoh. Schwefelammonium-Lösung im Rohr auf 160°: H., G., *A.* **292**, 262.

Bildet 2 Reihen von Salzen (WITT, *B.* **20**, 574). — $C_{16}H_{10}N_2 + HCl$. Braune Prismen (aus Salzsäure) (HINSBERG, GARFUNKEL, *A.* **292**, 262). Krystallisiert nach WITT in rotgelben Nadeln, die beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 150° in eine zweite Form übergehen. Wird durch heißes Wasser hydrolysiert (H., G.). — Sulfat. Zinnoberrote Nadeln und granatrote Prismen; die zinnoberrote Form wird durch Wasser viel leichter zersetzt als die granat-

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.
[2]) Die von Naphthophenazin (-azonium) abgeleiteten Namen werden von KEHRMANN (vgl. *B.* **30**, 2632, 2637; **31**, 3078) nach folgendem Schema beziffert:


Naphthophenazin


Phenylnaphthophenazonium


Phenylisonaphthophenazonium

[3]) Zur Konstitution dieser Verbindung vgl. MANUELLI, SILVESTRI, *G.* **34** I, 493.

rote Form; beide lösen sich in verd. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe (WITT). — Nitrat. Gelbe Nadeln und ziegelrote Nadeln; sehr schwer löslich (WITT). — $2C_{16}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Orangegelber Niederschlag (O. FISCHER, HEPP, *A.* **256**, 240).

1.2 - Benzo - phenazin - N - oxyd, Naphthophenazin - N - oxyd $C_{16}H_{10}ON_2$ = $C_{10}H_6\langle N_2(:O)\rangle C_6H_4$. *B.* Beim Erhitzen von β-Naphthylamin mit Nitrobenzol und trocknem Natriumhydroxyd auf 115—140°, neben 1.2-Benzo-phenazin (WOHL, AUE, *B.* **34**, 2448). — Grüne Krystalle, die beim Zerreiben und Trocknen ein hellgelbes Pulver liefern. F: 182° (korr.). Sublimiert im Vakuum bei ca. 250° unter starker Zersetzung. Ziemlich leicht löslich außer in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Eisenpulver 1.2-Benzo-phenazin. Verhalten beim Behandeln mit Zinnchlorür und Salzsäure: W., AUE.

1.2-Benzo-phenazin-hydroxymethylat-(10), 10-Methyl-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd (Methylnaphthophenazoniumhydroxyd) $C_{17}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Chlorid entsteht, wenn man N-Methyl-N-phenyl-β-naphthylamin mit p-Diazobenzolsulfonsäure kuppelt und das entstandene (nicht näher beschriebene) [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4-azo-1⟩-[N-methyl-N-phenyl-naphthylamin-(2)] mit verd. Salzsäure erwärmt (AGFA, D.R.P. 112116; *C.* **1900** II, 652; *Frdl.* **6**, 510). Das Bromid bezw. Jodid entsteht beim Erwärmen von 1.2-Benzo-phenazin mit überschüssigem Methylbromid im Rohr auf 100° (O. FISCHER, HEPP, *B.* **30**, 393) bezw. mit überschüssigem Methyljodid im Rohr auf 100—120° (FI., FRANK, *B.* **26**, 179; FI., HE.). — Das Jodid liefert beim Erwärmen mit Silberoxyd und Alkohol auf dem Wasserbad Methylrosindon (S. 452) (FI., FR.; vgl. KEHRMANN, HAVAS, *B.* **46** [1913], 346). Das Chlorid liefert mit alkoh. Ammoniak Methylrosindulin (Syst. No. 3722), mit alkoh. Kalilauge Methylrosindon (FI., HE.). — Das Chlorid färbt tannierte Baumwolle orangegelb (AGFA). — Chlorid $C_{17}H_{13}N_2 \cdot Cl$. *B.* Beim Erwärmen des Jodids mit Silberchlorid und Alkohol (FI., HE.). Braungelbe Nadeln mit $1H_2O$ (aus verd. Alkohol) (FI., HE.). Unlöslich in Äther und Benzol (AGFA). — Bromid $C_{17}H_{13}N_2 \cdot Br$. Orangefarbene Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser (FI., HE.). — Jodid $C_{17}H_{13}N_2 \cdot I$. Braunrote Nadeln. Schwer löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in kaltem Äther, Chloroform, Ligroin und Benzol; die Lösungen fluorescieren grüngelb (FI., FR.). Bei wiederholtem Eindampfen der Lösungen entsteht 1.2-Benzo-phenazin (FI., FR.). — $C_{17}H_{13}N_2 \cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (FI., HE.).

1.2-Benzo-phenazin-hydroxyäthylat-(10), 10-Äthyl-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd (Äthylnaphthophenazoniumhydroxyd) $C_{18}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Jodid entsteht aus 1.2-Benzo-phenazin und Äthyljodid in Alkohol im Rohr bei 145° (O. FISCHER, FRANK, *B.* **26**, 180). Das Chlorid erhält man beim Diazotieren von 10-Äthyl-6-amino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd und Behandeln des Diazoniumsalzes mit Alkohol (SCHAPOSCHNIKOW, Ж. **30**, 548; *C.* **1898** II, 920). — Das Jodid liefert beim Behandeln mit feuchtem Silberoxyd in Alkohol Äthylrosindon (S. 452) (FI., FR.; vgl. KEHRMANN, HAVAS, *B.* **46** [1913], 346). — Jodid $C_{18}H_{15}N_2 \cdot I$. Fast schwarze Nadeln mit schwach blauviolettem Glanz. F: ca. 150° (Zers.); sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol mit gelber Farbe und grünlicher Fluorescenz; zersetzt sich in wäßr. Lösung erst bei längerem Kochen (FI., FR.). — $C_{18}H_{15}N_2 \cdot Cl + FeCl_3$. F: 205°; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Essigsäure (SCH.). — $2C_{18}H_{15}N_2 \cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbenes Krystallpulver. Unlöslich in kaltem Wasser (SCH.).

1.2-Benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd (Phenylisonaphthophenazoniumhydroxyd) $C_{22}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Chlorid entsteht aus salzsaurem N-Phenyl-o-phenylendiamin und Naphthochinon-(1.2) in Alkohol bei 0° (KEHRMANN, *B.* **29**, 2319). Aus 3-Amino-1.2-benzo-phenazin-chlorphenylat-(9) (K.) oder 4'-Amino-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]-chlorphenylat-(9) (K., RAVINSON, *B.* **32**, 929) beim Behandeln mit Natriumnitrit und Schwefelsäure und nachfolgenden Versetzen des entstandenen Diazoniumsalzes mit Alkohol; Isolierung über das Ferrichlorid-Doppelsalz. — Die Salze liefern bei 24-stündiger Einw. von alkoh. Ammoniak Phenylisorosindulin (Syst. No. 3722); analog verläuft die Reaktion mit Dimethylamin und Anilin (K., HELWIG, *B.* **30**, 2632). Beim Behandeln mit stärkster Salpetersäure unter Eiskühlung erhält man das Nitrat des 5'-Nitro-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]-hydroxyphenylats-(9) (S. 281) und das (nicht in reinem Zustand isolierte) Nitrat des 3'-Nitro-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]-hydroxyphenylats-(9), das beim Reduzieren mit Zinnchlorür und Salzsäure 3'-Amino-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]-chlorphenylat-(9) liefert (K., STEINER, *B.* **33**, 3276). — Salze: K., H. — Dichromat $(C_{22}H_{15}N_2)_2Cr_2O_7$. Scharlachrotes Krystallpulver. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Nitrat $C_{22}H_{15}N_2 \cdot NO_3$. Rotgelbe Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). F: 229° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser mit rotgelber Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett. — $C_{22}H_{15}N_2 \cdot Cl + AuCl_3$. Orangerotes Krystallpulver. F: 240°. —

$C_{22}H_{15}N_2 \cdot Cl + FeCl_3$. Orangegelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 200,5°. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Eisessig mit orangegelber Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett. — $2C_{22}H_{15}N_2 \cdot Cl + PtCl_4$. Orangerotes Krystallpulver.

1.2-Benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd (Phenylnaphthophenazoniumhydroxyd) $C_{22}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von salzsaurem Rosindulin (Syst. No. 3722) mit Natriumnitrit und Schwefelsäure (Kehrmann, *B.* **29**, 2317) oder von salzsaurem Isorosindulin (Syst. No. 3722) mit Natriumnitrit und Essigsäure + Schwefelsäure (K., Schaposchnikow, *B.* **29**, 2969) und Umsetzen mit Alkohol; wird durch Versetzen des Reaktionsgemischs mit Ferrichlorid und Salzsäure als Ferrichlorid-Doppelsalz isoliert. Das Chlorid entsteht in geringer Menge neben Phenylisonaphthophenazoniumchlorid aus Naphthochinon-(1.2) und salzsaurem N-Phenyl-o-phenylendiamin in Alkohol bei 0° (K., Sch., *B.* **29**, 2972; K., Helwig, *B.* **30**, 2636). — Absorptionsspektrum des Chlorids in verd. Alkohol im sichtbaren Gebiet: K., Nüesch, *B.* **34**, 3103. Das Chlorid löst sich mit rotvioletter Farbe in konz. Schwefelsäure (K.). — Bei der Einw. von Luft auf die Lösung in alkoh. Natronlauge entsteht Rosindon (S. 453); durch Einw. von Luft auf die Lösung in alkoh. Ammoniak entsteht Rosindulin; entsprechend verläuft die Reaktion mit Dimethylamin (K., Sch., *B.* **30**, 2627). Liefert beim Behandeln mit stärkster Salpetersäure bei 0° ein Gemisch zweier Nitroverbindungen, die bei der Reduktion mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure 3'-Amino-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]-chlorphenylat-(10) („Isorosindulinchlorid No. 9") und 6'-Amino-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]-chlorphenylat-(10) („Isorosindulinchlorid No. 8") liefern (K., Filatow, *B.* **32**, 2627). — Salze: K., Sch., *B.* **29**, 2969; Sch., Ж. **29**, 558. — Dichromat $(C_{22}H_{15}N_2)_2Cr_2O_7$. Rotes Krystallpulver. Fast unlöslich in Wasser. — Nitrat $C_{22}H_{15}N_2 \cdot NO_3$. Rote Krystalle (aus Wasser), orangegelbe Blätter (aus Alkohol). F: 225°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser mit orangegelber Farbe und gelber Fluorescenz. — $C_{22}H_{15}N_2 \cdot Cl + AuCl_3$. Gelbes Krystallpulver. Unlöslich. — $C_{22}H_{15}N_2 \cdot Cl + FeCl_3$. Grüne, metallisch glänzende Krystalle (aus Eisessig). F: 202°. — $2C_{22}H_{15}N_2 \cdot Cl + PtCl_4$. Ziegelrotes Krystallpulver. Fast unlöslich in Wasser.

10-[3-Amino-phenyl]-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, Isorosindulinbase No. 15 (12-Amino-phenylnaphthophenazoniumhydroxyd) $C_{22}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Bromid entsteht, wenn man das Bromid des nachfolgenden Acetylderivats mit starker Schwefelsäure auf dem Wasserbad erwärmt, das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt und mit Natriumbromid versetzt (Kehrmann, Nüesch, *B.* **34**, 3102). — Absorptionsspektrum des Chlorids in verd. Alkohol im sichtbaren Gebiet: K., N. — Bromid $C_{22}H_{16}N_3 \cdot Br$. Dunkelgelbbraune, grünglänzende Krystalle (aus Alkohol). Schwer löslich in Alkohol mit rotbrauner, in Wasser mit gelbroter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett. — Dichromat $(C_{22}H_{16}N_3)_2Cr_2O_7$. Goldgelbe Blättchen. Schwer löslich in Wasser.

Acetylderivat $C_{24}H_{19}O_2N_3 = C_{16}H_{10}N_2(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. — Bromid $C_{24}H_{18}ON_3 \cdot Br$. *B.* Man behandelt 10-[3-Acetamino-phenyl]-3-amino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid mit Natriumnitrit und Schwefelsäure, gießt das Reaktionsgemisch in Alkohol, führt das entstandene Produkt in ein Zinndoppelsalz und dieses durch Versetzen mit Natriumbromid in das Bromid über (Kehrmann, Nüesch, *B.* **34**, 3101). Krystallpulver (aus Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol mit goldgelber Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett und wird beim Versetzen mit Wasser goldgelb.

10-[4-Amino-phenyl]-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd, Isorosindulinbase No. 14 (13-Amino-phenylnaphthophenazoniumhydroxyd) $C_{22}H_{17}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Bromid entsteht, wenn man das nachfolgende Acetylderivat mit starker Schwefelsäure auf dem Wasserbad erwärmt, das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt und mit Natriumbromid versetzt (Kehrmann, Ott, *B.* **34**, 3097). — Absorptionsspektrum des Chlorids in verd. Alkohol im sichtbaren Gebiet: K., Nüesch, *B.* **34**, 3104. — Bromid $C_{22}H_{16}N_3 \cdot Br$. Braunrotes Krystallpulver. Wird durch warmes Wasser zersetzt (K., O.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett und wird beim Verdünnen mit Wasser goldgelb (K., O.).

Acetylderivat $C_{24}H_{19}O_2N_3 = C_{16}H_{10}N_2(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. — Chlorid $C_{24}H_{18}ON_3 \cdot Cl$. *B.* Man behandelt 10-[4-Acetamino-phenyl]-3-amino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid mit Natriumnitrit und Schwefelsäure, gießt das Reaktionsgemisch in Alkohol und säuert mit Salzsäure an; zur Isolierung dient das Ferrichlorid-Doppelsalz (Kehrmann, Ott, *B.* **34**, 3096). Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol + Äther). Löslich in Wasser und Alkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schmutzig violett und wird bei Zusatz von Wasser gelb. — Dichromat $(C_{24}H_{18}ON_3)_2Cr_2O_7$. Orangerotes Pulver. Kaum löslich in Wasser.

3-Chlor-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-chlor-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd (6-Chlor-phenylnaphthophenazoniumhydroxyd) $C_{22}H_{15}ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid (Rosindondichlorid) $C_{22}H_{14}ClN_2\cdot Cl$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Rosindon und Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid (O. FISCHER, HEPP, *B.* **30**, 1827). Rötlichgelbe, metallisch glänzende Blättchen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe, löslich in Alkohol mit schwach grünlicher Fluorescenz, unlöslich in Äther und Ligroin; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kirschrot und wird beim Verdünnen mit Wasser gelb (F., HE.). Elektrische Leitfähigkeit in Wasser und in verd. Natronlauge: HANTZSCH, OSSWALD, *B.* **33**, 313. Wird durch Soda-Lösung, verd. Natronlauge und heiße Natriumacetat-Lösung in Rosindon übergeführt (F., HE.). Liefert beim Behandeln mit Methylamin in verd. Alkohol Methylrosindulin; reagiert entsprechend mit Anilin (F., HE.). — $C_{22}H_{14}ClN_2\cdot Cl + AuCl_3$. Rötlichgelbe Nadeln. Schwer löslich (F., HE.). — $2C_{22}H_{14}ClN_2\cdot Cl + PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln. Schwer löslich (F., HE.).

6-Chlor-1.2-benzo-phenazin (3-Chlor-naphthophenazin, „Chlorphenonaphthazin") $C_{16}H_9N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 6-Chlor-1.2-benzo-phenazin-chloräthylat-(10) auf 170—180° (O. FISCHER, HEPP, *B.* **31**, 2479). Aus Benzylisorosindon beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (F., H.). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 191°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Die kirschrote Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Verdünnen mit Wasser gelb und scheidet die Base ab. — Die Salze werden von Wasser leicht zerlegt.

6-Chlor-1.2-benzo-phenazin-hydroxyäthylat-(10), 10-Äthyl-6-chlor-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd (3-Chlor-äthylnaphthophenazoniumhydroxyd) $C_{18}H_{15}ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid $C_{18}H_{14}ClN_2\cdot Cl$. *B.* Beim Erwärmen von Äthylisorosindon mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (O. FISCHER, HEPP, *B.* **31**, 2478). Braungelbe Krystalle (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Alkohol und Wasser; die alkoh. Lösung fluoresciert schwach grünlichbraun. Beim Erhitzen auf 170—180° entsteht 6-Chlor-1.2-benzo-phenazin. — $C_{18}H_{14}ClN_2\cdot Cl + AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln. Sehr schwer löslich. — $2C_{18}H_{14}ClN_2\cdot Cl + PtCl_4$. Rötlichgelbes Krystallpulver. Sehr schwer löslich in Alkohol und Wasser.

6-Chlor-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6-chlor-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd (3-Chlor-phenylnaphthophenazoniumhydroxyd) $C_{22}H_{15}ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erwärmen von Isorosindon mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (O. FISCHER, HEPP, *B.* **31**, 303; **33**, 1494). — Das Chlorid liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 200—250° unter Druck Isorosindon. Gibt beim Stehenlassen mit Natriumphosphat-Lösung bei Zimmertemperatur 3-Chlor-rosindon und andere Produkte. Bei der Einw. von Anilin auf das Chlorid entsteht in Wasser vorwiegend 3-Chlorphenylrosindulin, in Alkohol vorwiegend 6-Anilino-1.2-benzo-phenazin-chlorphenylat-(10). — Chlorid, Isorosindondichlorid $C_{22}H_{14}ClN_2\cdot Cl$. Gelbrote, grünschillernde Krystalle (aus Alkohol); enthält beim Fällen aus wäßr. Lösung mit Natriumchlorid 1 H_2O. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Bromid $C_{22}H_{14}ClN_2\cdot Br$. Bräunlichrote Tafeln. — Nitrat $C_{22}H_{14}ClN_2\cdot NO_3$. Braune Tafeln. — Rhodanid $C_{22}H_{14}ClN_2\cdot S\cdot CN$. Braune Nadeln. — $C_{22}H_{14}ClN_2\cdot Cl + AuCl_3$. Rotes Krystallpulver. Schwer löslich. — $2C_{22}H_{14}ClN_2\cdot Cl + PtCl_4$. Ziegelrote Nadeln.

10-o-Tolyl-6-chlor-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd (3-Chlor-o-tolyl-naphthophenazoniumhydroxyd) $C_{23}H_{17}ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid $C_{23}H_{16}ClN_2\cdot Cl$. *B.* Aus o-Tolylisorosindon und Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid (O. FISCHER, HEPP, *B.* **33**, 1492). Gelbbraune, bläulich schimmernde Krystalle (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Alkohol und Wasser. Die verdünnte, rötlichgelbe Lösung in Alkohol fluoresciert schwach braungelb. — $C_{23}H_{16}ClN_2\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbbraune, goldglänzende Blättchen (aus verd. Alkohol oder Wasser). — $2C_{23}H_{16}ClN_2\cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Tafeln (aus Wasser oder verd. Alkohol).

10-[4-Amino-phenyl]-6-chlor-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd (3-Chlor-13-amino-phenylnaphthophenazoniumhydroxyd) $C_{22}H_{16}ON_3Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt 10-[4-Acetamino-phenyl]-6-chlor-3-amino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid in wäßr. Lösung mit Ammoniumcarbonat, behandelt die entstandene rote Base in verd. Schwefelsäure mit Natriumnitrit und gießt das Reaktionsgemisch in Alkohol; die über das Ferrichlorid-Doppelsalz isolierte Acetylverbindung

wird durch Erwärmen mit Schwefelsäure auf dem Wasserbad verseift (KEHRMANN, KRAZLER, *B.* **34**, 1107). — Bromid $C_{22}H_{15}ClN_2 \cdot Br$. Orangegelbe Blättchen oder dunkelgrün glänzende Prismen (aus Wasser). Löslich in heißem Wasser mit orangebrauner, in Alkohol mit gelbbrauner Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett und wird beim Verdünnen mit Wasser orangegelb. — Dichromat $(C_{22}H_{15}ClN_2)_2Cr_2O_7$. Dunkelbraunes Krystallpulver. Fast unlöslich in Wasser.

7-Chlor-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-7-chlor-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd (3-Chlor-phenylisonaphthophenazoniumhydroxyd) $C_{22}H_{15}ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel. — Nitrat $C_{22}H_{14}ClN_2 \cdot NO_3$. *B.* Man behandelt 5-Chlor-2-amino-diphenylamin mit Naphthochinon-(1.2) in alkoh. Schwefelsäure unter Eiskühlung, verdünnt mit Wasser und versetzt das Reaktionsgemisch mit Natriumnitrat (KEHRMANN, HIBY, *B.* **34**, 1089). Braunrote Krystalle (aus Alkohol). Löslich in Wasser und Alkohol mit orangeroter Farbe. Die Lösungen zersetzen sich beim Kochen. Liefert mit Dimethylamin in verd. Alkohol 7-Dimethylamino-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(9).

3.4-Dichlor-1.2-benzo-phenazin (5.6-Dichlor-naphthophenazin) $C_{16}H_8N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.4-Dichlor-naphthochinon-(1.2) und o-Phenylendiamin in heißem Eisessig (ZINCKE, SCHMIDT, *A.* **286**, 56). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 202°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, leichter in Chloroform und Benzol.

4-Nitro-1.2-benzo-phenazin (5-Nitro-naphthophenazin) $C_{16}H_9O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 3-Nitro-naphthochinon-(1.2) mit salzsaurem o-Phenylendiamin und Natriumacetat in Essigsäure auf dem Wasserbad (ZAERTLING, *B.* **23**, 175). — Grünlichgelbe Prismen (aus Phenol + Eisessig). F: 221—222°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin; 1 Tl. löst sich in 50 Tln. siedendem Eisessig. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist carminrot und wird beim Versetzen mit Wasser gelb.

6-Nitro-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-6-nitro-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd (2-Nitro-phenylisonaphthophenazoniumhydroxyd) $C_{22}H_{15}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Nitro-2-amino-diphenylamin und Naphthochinon-(1.2) in Essigsäure + Schwefelsäure unter Kühlung (KEHRMANN, LEVY, *B.* **31**, 3098). Beim Behandeln von 6-Nitro-3-amino-1.2-benzo-phenazin-chlorphenylat-(9) mit Natriumnitrit in alkoh. Schwefelsäure (K., L., *B.* **31**, 3105). Zur Isolierung dient das Ferrichlorid-Doppelsalz (K., L.). — Nitrat $C_{22}H_{14}O_2N_3 \cdot NO_3$. Hellrote Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $C_{22}H_{14}O_2N_3 \cdot Cl + FeCl_3$. Hellrotes Krystallpulver. Löslich in Wasser mit gelbroter Farbe. Die wäßr. Lösung zersetzt sich beim Aufbewahren oder Erwärmen. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schmutzig braunviolett und wird beim Verdünnen mit Wasser gelb. — $2C_{22}H_{14}O_2N_3 \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbrotes Krystallpulver. Unlöslich.

7-Nitro-1.2-benzo-phenazin-hydroxymethylat-(10), 10-Methyl-7-nitro-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd (2-Nitro-methylnaphthophenazoniumhydroxyd) $C_{17}H_{13}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid $C_{17}H_{12}O_2N_3 \cdot Cl$. *B.* Man behandelt 7-Nitro-3-amino-1.2-benzo-phenazin-chlormethylat-(10) mit Natriumnitrit in Schwefelsäure, gießt das Reaktionsgemisch in Alkohol und versetzt es mit Natriumchlorid (KEHRMANN, JACOB, *B.* **31**, 3095). Orangegelbe Blättchen (aus verd. Salzsäure). Löslich in Alkohol und siedendem Wasser. Die orangegelbe alkoholische Lösung fluoresciert gelb. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Gelb umschlägt. — Nitrat $C_{17}H_{12}O_2N_3 \cdot NO_3$. Goldglänzende Blättchen. Fast unlöslich in verd. Salpetersäure.

7-Nitro-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-7-nitro-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd (2-Nitro-phenylnaphthophenazoniumhydroxyd) $C_{22}H_{15}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Man behandelt 7-Nitro-3-amino-1.2-benzo-phenazin-chlorphenylat-(10) mit Natriumnitrit und Schwefelsäure und gießt das Reaktionsgemisch in Alkohol; Isolierung als Ferrichlorid-Doppelsalz (KEHRMANN, FEDER, *B.* **30**, 2638). — Beim Erwärmen der wäßr. Lösung des Nitrats entsteht 2-Nitro-rosindon (K., F.). Das Ferrichlorid-Doppelsalz liefert beim Behandeln mit alkoh. Ammoniak 7-Nitro-3-amino-1.2-benzo-phenazin-chlorphenylat-(10); analog verläuft die Reaktion mit Anilin (K., *B.* **33**, 406). — Chlorid $C_{22}H_{14}O_2N_3 \cdot Cl + 2H_2O$.

Grüne Nadeln. Leicht löslich in Wasser; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett und wird beim Verdünnen mit Wasser gelbrot (K., F.). — Dichromat $(C_{22}H_{14}O_2N_3)_2Cr_2O_7$. Gelbroter Niederschlag. Unlöslich (K., F.). — Nitrat $C_{22}H_{14}O_2N_3 \cdot NO_3$. Grüne, metallisch-glänzende Nadeln. Leicht löslich in Wasser mit gelbroter Farbe (K., F.). — $C_{22}H_{14}O_2N_3 \cdot Cl + AuCl_3$. Rotgelbes Krystallpulver (K., F.). — $C_{22}H_{14}O_2N_3 \cdot Cl + FeCl_3$. Rotbraunes Krystallpulver (K., F.). — $2C_{22}H_{14}O_2N_3 \cdot Cl + PtCl_4$. Rotgelbes Krystallpulver. Unlöslich (K., F.).

5'-Nitro-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]-hydroxyphenylat-(9) [1], **9-Phenyl-5'-nitro-[benzo-1'.2':1.2-phenaziniumhydroxyd]** [1]) (6-Nitro-phenylisonaphthophenazoniumhydroxyd) $C_{22}H_{15}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. — Nitrat $C_{22}H_{14}O_2N_3 \cdot NO_3$. *B.* Beim Behandeln von 9-Phenyl-1.2-benzo-phenaziniumnitrat mit stärkster Salpetersäure unter Eiskühlung (KEHRMANN, STEINER, *B.* 33, 3276). Gelbe Nadeln (aus 90%igem Alkohol + Äther). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

3. ***5.6; 7.8-Dibenzo-chinoxalin, [Phenanthreno-9'.10':2.3-pyrazin]*** [1], ***2.3-Diphenylen-pyrazin*** $C_{16}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Phenanthrenchinon mit Äthylendiamin in Eisessig (MASON, *B.* 19, 112; 20, 268; *Soc.* 55, 98). — Gelbliche Nädelchen (aus Alkohol). F: 180,5°. Destilliert unzersetzt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther, Benzol und Eisessig. — Hydrochlorid. Verliert Chlorwasserstoff an trockner Luft, im Exsiccator und in wäßr. Lösung. — $2C_{16}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Fast unlöslich in Alkohol, schwer in Salzsäure.

4. ***[Chinolino-2'.3':2.3-chinolin]*** [1], ***2.3; 6.7-Dibenzo-1.8-naphthyridin, Naphthinolin*** $C_{16}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. Bezeichnung als Naphthinolin: REISSERT, *B.* 27, 2244.

5. ***[Chinolino-8'.7':7.8-chinolin]*** [1], ***[Dipyridino-2'.3':1.2; 2''.3'':5.6-naphthalin]*** [1]) („1.5-Naphthodichinolin") $C_{16}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Naphthylendiamin-(1.5) mit Glycerin, konz. Schwefelsäure und Arsensäure auf 150° (FINGER, SPITZ, *J. pr.* [2] 79, 448). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 217—217,5°. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Pyridin-dicarbonsäure-(2.3).

6. ***[Dipyridino-2'.3':1.2; 3''.2'':3.4-naphthalin]*** [1], ***9.10-Benzo-1.8-phenanthrolin*** $C_{16}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 4-stdg. gelindem Kochen von 1.4-Diamino-naphthalin mit Nitrobenzol, Glycerin und konz. Schwefelsäure (MARCKWALD, *A.* 274, 365). — Tafeln oder Nadeln (aus Alkohol). F: 160°. Destilliert unzersetzt. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, schwer in Äther, kaltem Alkohol und Benzol, leicht in Chloroform. — $C_{16}H_{10}N_2 + HCl$. Gelbliche Nadeln. Löslich in Wasser, leicht löslich in Salzsäure. — $C_{16}H_{10}N_2 + H_2SO_4$. Gelbbraune Krystalle. Leicht löslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol. — $2C_{16}H_{10}N_2 + H_2Cr_2O_7$. Orangerote Nadeln. Sehr schwer löslich. — $C_{16}H_{10}N_2 + HNO_3$. Bräunliche Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{16}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbes Krystallpulver. Schwer löslich. — Pikrat $C_{16}H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 256°. Schwer löslich.

2. Stammkerne $C_{17}H_{12}N_2$.

1. ***N.N'-Benzenyl-naphthylendiamin-(2.3), 2-Phenyl-[naphtho-2'.3':4.5-imidazol]*** [1]) („μ-Phenyl-2.3-naphthoglyoxalin") $C_{17}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 1-Benzalamino-2-phenyl-[naphtho-2'.3':4.5-imidazol] (S. 282) mit Zinkstaub und Eisessig in siedendem Alkohol, neben anderen Verbindungen (FRANZEN, *J. pr.* [2] 73, 567). Das Hydrochlorid entsteht aus 1-Amino-2-phenyl-[naphtho-2'.3':4.5-imidazol] (S. 282) beim Behandeln mit Amylnitrit und konz. Salzsäure in siedendem Alkohol (F.). — Nadeln oder Blättchen (aus Benzol). F: 210—211°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Essigester, ziemlich leicht in siedendem Benzol, schwer in Ligroin; 1 g löst sich in ca. 25 cm³ siedendem Benzol. — $C_{17}H_{12}N_2 + HCl$. Gelbe, krystallinische Masse (aus Alkohol). Sintert bei 170° und ist bei 285° noch nicht geschmolzen. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol mit gelber Farbe. — $2C_{17}H_{12}N_2 + H_2SO_4$. Flockiger, gelber Niederschlag. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

1-Amino-2-phenyl-[naphtho-2'.3':4.5-imidazol] [1]) $C_{17}H_{13}N_3$ = $C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(NH_2)}>C\cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 1-Benzalamino-2-phenyl-[naphtho-2'.3':4.5-imidazol] (s. u.) beim Einleiten von Wasserdampf in die salzsaure Lösung oder beim Behandeln mit heißer Eisessig-Salzsäure (FRANZEN, *J. pr.* [2] 73, 557, 558). — Bräunliche Blättchen (aus Alkohol). F: 264° (Zers.). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, schwer in siedendem Aceton. — Gibt mit Amylnitrit und konz. Salzsäure in siedendem Alkohol salzsaures 2-Phenyl-[naphtho-2'.3':4.5-imidazol] (S. 281) (F., *J. pr.* [2] 73, 567). — $C_{17}H_{13}N_3$ + HCl. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 245°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in heißem Wasser. Wird durch Wasser hydrolytisch gespalten. — $C_{17}H_{13}N_3 + HNO_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 176° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol. — $2C_{17}H_{13}N_3 + H_2SO_4$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 240°. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol. Wird durch Wasser hydrolytisch gespalten. — $2C_{17}H_{13}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Lehmgelber Niederschlag. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Pikrat $C_{17}H_{13}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 205—206° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol.

1-Benzalamino-2-phenyl-[naphtho-2'.3':4.5-imidazol] [1]) $C_{24}H_{17}N_3$ = $C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(N:CH\cdot C_6H_5)}>C\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1.3-Bis-benzalamino-2-phenyl-[naphtho-2'.3':4.5-imidazolin] (S. 271) beim Kochen mit konz. Salzsäure + Eisessig (FRANZEN, *J. pr.* [2] 73, 557, 563). Entsteht auch bei längerem Kochen von 1-Amino-2-phenyl-[naphtho-2'.3':4.5-imidazol] mit überschüssigem Benzaldehyd in Alkohol (F.). — Gelbe oder braungelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 169°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, leicht in heißem Eisessig, unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Einw. von Zinkstaub und Eisessig in siedendem Alkohol 2-Phenyl-[naphtho-2'.3':4.5-imidazol] (S. 281), Benzylamin und Dibenzylamin. — $C_{24}H_{17}N_3$ + HCl. Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 210° und ist bei 285° noch nicht geschmolzen. — $2C_{24}H_{17}N_3 + H_2SO_4$. Blaßgelbe Nadeln. Sintert bei 235° und ist bei 285° noch nicht geschmolzen. — Pikrat $C_{24}H_{17}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 248—249° (Zers.). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol.

1-[2-Nitro-benzalamino]-2-phenyl-[naphtho-2'.3':4.5-imidazol] [1]) $C_{24}H_{16}O_2N_4$ = $C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(N:CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)}>C\cdot C_6H_5$. *B.* Bei längerem Kochen von 1-Amino-2-phenyl-[naphtho-2'.3':4.5-imidazol] mit o-Nitro-benzaldehyd in Alkohol (FRANZEN, *J. pr.* [2] 73, 565). — Goldbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 217—218°. Sehr schwer löslich in siedendem absolutem Alkohol.

1-Salicylalamino-2-phenyl-[naphtho-2'.3':4.5-imidazol] [1]) $C_{24}H_{17}ON_3$ = $C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH)}>C\cdot C_6H_5$. *B.* Bei längerem Kochen von 1-Amino-2-phenyl-[naphtho-2'.3':4.5-imidazol] mit Salicylaldehyd in Alkohol (FRANZEN, *J. pr.* [2] 73, 565). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 284° (Schwärzung). Sehr schwer löslich in siedendem absol. Alkohol.

1-Acetamino-2-phenyl-[naphtho-2'.3':4.5-imidazol] [1]) $C_{19}H_{15}ON_3$ = $C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(NH\cdot CO\cdot CH_3)}>C\cdot C_6H_5$. *B.* Bei längerem Kochen von 1-Amino-2-phenyl-[naphtho-2'.3':4.5-imidazol] mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (FRANZEN, *J. pr.* [2] 73, 561). — Prismen (aus Alkohol). F: 192°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

1-[ω-Phenyl-thioureido]-2-phenyl-[naphtho-2'.3':4.5-imidazol] [1]) $C_{24}H_{18}N_4S$ = $C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5)}>C\cdot C_6H_5$. *B.* Bei längerem Kochen von 1-Amino-2-phenyl-[naphtho-2'.3':4.5-imidazol] mit Phenylsenföl in Alkohol (FRANZEN, *J. pr.* [2] 73, 562). — Schmutziggelbe Nadeln (aus Aceton). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol.

1-Amino-3-äthyl-2-phenyl-[naphtho-2'.3':4.5-imidazoliumhydroxyd] [1]) $C_{19}H_{19}ON_3$ = $C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_2H_5)(OH)}{N(NH_2)}>C\cdot C_6H_5$. — Jodid $C_{19}H_{18}N_3\cdot I$. *B.* Bei längerem Kochen von 1-Amino-2-phenyl-[naphtho-2'.3':4.5-imidazol] (s. o.) mit überschüssigem Äthyljodid in Alkohol (FRANZEN, *J. pr.* [2] 73, 562). Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 195—196° (Schwärzung). Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol. Beim Erwärmen mit verd. Salzsäure entsteht das Hydrochlorid der Ausgangsverbindung.

1-Benzalamino-3-äthyl-2-phenyl-[naphtho-2'.3':4.5-imidazoliumhydroxyd] [1]) $C_{26}H_{23}ON_3$ = $C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_2H_5)(OH)}{N(N:CH\cdot C_6H_5)}>C\cdot C_6H_5$. — Jodid $C_{26}H_{22}N_3\cdot I$. *B.* Bei längerem Erhitzen von 1-Benzalamino-2-phenyl-[naphtho-2'.3':4.5-imidazol] (s. o.) mit Äthyljodid

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

in Alkohol auf 100° (FRANZEN, *J. pr.* [2] **73**, 565). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 218° (Schwärzung). Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol.

2. ***N.N'-Benzenyl-naphthylendiamin-(1.2), 2-Phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]*** [1]) $C_{17}H_{12}N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von N-Benzoyl-2-nitro-naphthylamin-(1) (Bd. XII, S. 1259) mit Zinn und Salzsäure in Alkohol (HÜBNER, EBELL, *A.* **208**, 328) oder beim Behandeln von Benzyl-β-naphthylamin (Bd. XII, S. 1278) mit Amylnitrit in alkoh. Salzsäure unter Kühlung (KOLL, *A.* **263**, 314). Das Benzoat erhält man aus salzsaurem Naphthylendiamin-(1.2) (Bd. XIII, S. 196) bei 7-stdg. Erhitzen mit Natriumbenzoat und Benzoesäure auf 160° (O. FISCHER, REINDL, FEZER, *B.* **34**, 935). Beim Erwärmen von N^1 oder N^2-Benzal-naphthylendiamin-(1.2) (Bd. XIII, S. 199) mit Natriumhypobromit-Lösung (HINSBERG, KOLLER, *B.* **29**, 1500). Aus 3-[4-Nitro-anilino]-2-phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] (S. 284) beim Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure in wäßrig-alkoholischer Lösung (MELDOLA, FORSTER, *Soc.* **59**, 703). — Krystalle (aus Äther oder verd. Alkohol), Nadeln (aus Toluol), Tafeln oder Säulen mit $^1/_2$ CH_4O (aus Methanol). F: 210° (HÜ., E.; HI., KOLLER), 214° (KOLL; ME., FO.), 217° (FI., REI., FE.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser (HÜ., E.), schwer in Toluol (ME., FO.). — $C_{17}H_{12}N_2+HCl$. Nadeln (aus Alkohol), Krystalle mit 1,5 H_2O (aus Wasser) (ME., FO., *Soc.* **59**, 705). Schwer löslich in Alkohol und Wasser (HÜ., E.; KOLL). Die wäßrigen und alkoholischen Lösungen zeigen bläuliche Fluorescenz (ME., FO.). — $C_{17}H_{12}N_2+HNO_3$. Nadeln (ME., FO.; FI., REI., FE.; HÜ., E.). — $C_{17}H_{12}N_2+H_2SO_4$. Nadeln. Löslich in Wasser (HÜ., E.; FI., REI., FE.). — $C_{17}H_{12}N_2+HCl+AuCl_3$. Rotbraune Prismen (aus verd. Alkohol). F: 207° (FI., REI., FE.). — $2C_{17}H_{12}N_2+2HCl+PtCl_4+2H_2O$. Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich (FI., REI., FE.). — Benzoat $C_{17}H_{12}N_2+C_7H_6O_2$. Krystalle (aus Alkohol) (FI., REI., FE.).

1.2-Diphenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] [1]) $C_{23}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 4—5-stdg. Erhitzen von N^2-Phenyl-naphthylendiamin-(1.2) (Bd. XIII, S. 197) mit Benzaldehyd und wenig Alkohol auf dem Wasserbad (O. FISCHER, *B.* **25**, 2829). Beim Kochen von N^2-Phenyl-N^1-benzal-naphthylendiamin-(1.2) (Bd. XIII, S. 199) in Alkohol (FI.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 142—143°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Wasser, leicht in einem Gemisch von Alkohol und Benzol. Die alkoh. Lösung fluoresciert blau. — $C_{23}H_{16}N_2+HCl$. Krystallinisches Pulver. Schwer löslich in Wasser. — $C_{23}H_{16}N_2+H_2SO_4$. Rosa Nadeln. — $2C_{23}H_{16}N_2+2HCl+PtCl_4$. Gelbe Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

1-p-Tolyl-2-phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] [1]) $C_{24}H_{18}N_2$ = $C_{10}H_6<{N \atop N(C_6H_4\cdot CH_3)}>C\cdot C_6H_5$. *B.* Aus N^2-p-Tolyl-naphthylendiamin-(1.2) (Bd. XIII, S. 198) und Benzaldehyd in wenig absol. Alkohol beim Erwärmen auf dem Wasserbad und wiederholtem Umkrystallisieren des Reaktionsprodukts aus Alkohol (O. FISCHER, *B.* **25**, 2827, 2833). — Prismen (aus Alkohol). F: 155°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Ligroin, schwerer in Alkohol. Fluoresciert schwach.

1(oder 3)-Benzyl-2-phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] [1]) $C_{24}H_{18}N_2 = NC_{11}H_6(C_6H_5)N\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen von 1 Mol Naphthylendiamin-(1.2) (Bd. XIII, S. 196) mit 2 Mol Benzaldehyd in starker Essigsäure (HINSBERG, KOLLER, *B.* **29**, 1502). — Prismen (aus Alkohol). F: 117°.

1-β-Naphthyl-2-phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] [1]) $C_{27}H_{18}N_2$ = $C_{10}H_6<{N \atop N(C_{10}H_7)}>C\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Reduktion von Benzoyl-{[naphthyl-(2)]-[1-nitro-naphthyl-(2)]-amin} (Bd. XII, S. 1314) mit Zinn und konz. Salzsäure in Eisessig (RIS, *B.* **20**, 2626). — Nadeln (aus Alkohol oder Äther); Nadeln mit 1 C_6H_6 (aus Benzol). Schmilzt benzolhaltig bei 113—114°, benzolfrei bei 163°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther.

3-Anilino-2-phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] [1]) $C_{23}H_{17}N_3$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] **104** [1922], 102; **107** [1924], 16. — *B.* Aus 1-Benzolazo-naphthylamin-(2) (Bd. XVI, S. 369) beim Erhitzen mit Benzaldehyd und etwas Alkohol auf 140° (GOLDSCHMIDT, ROSELL, *B.* **23**, 506) oder mit Mandelsäurenitril und etwas Chloroform auf 130° bis 140° (SACHS, GOLDMANN, *B.* **35**, 3351). Aus Benzal-β-naphthylamin (Bd. XII, S. 1281)

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

und Benzoldiazoniumchlorid-Lösung in Alkohol und Erhitzen des (nicht näher beschriebenen) 1-Benzolazo-N-benzal-naphthylamins-(2) mit Eisessig (MELDOLA, *Soc.* 57, 329). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Toluol + Petroläther). F: 193° (GOLDSCH., R.), 193—194° (M.), 198° (S., GOLDM.). Schwer löslich in Äther und Benzol (GOLDSCH., R.). — Bromierung: M., FORSTER, *Soc.* 59, 681. Beim Behandeln mit kalter Salpetersäure (D: 1,5) erhält man zwei isomere x.x.x-Trinitro-{3-anilino-2-phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazole]} [gelbbraune Krystalle (aus Nitrobenzol + Alkohol); F: 249° und 295°] und x.x.x.x-Tetranitro-{3-anilino-2-phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]} [gelbbraune Krystalle (aus Nitrobenzol + Alkohol); F: ca. 305°] (M., F.). — $C_{23}H_{17}N_3 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 220° (GOLDSCH., R.).

3-[4-Chlor-anilino]-2-phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] [1]) $C_{23}H_{16}N_3Cl$ = $C_{10}H_6\langle{N(NH\cdot C_6H_4Cl) \atop N}\rangle C\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] **104** [1922], 102; **107** [1924], 16. — *B.* Beim Kochen von [4-Chlor-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthylamin-(2) (Bd. XVI, S. 370) mit Benzaldehyd in Eisessig (MELDOLA, FORSTER, *Soc.* 59, 679, 691). — Nadeln (aus verd. Alkohol); F: 211—212° (Zers.) (ME., FO.). Krystalle (aus Toluol); F: 206° (ME., FO.). Trikline (asymmetrische?) (POPE, *Soc.* 59, 691; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 851), gelbliche Prismen mit $1C_2H_6O$ (aus Alkohol); diese werden bei 100° farblos und undurchsichtig, färben sich bei 185° dunkel und schmelzen unter Zersetzung bei 206° (ME., FO.).

3-[4-Brom-anilino]-2-phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] [1]) $C_{23}H_{16}N_3Br$ = $C_{10}H_6\langle{N(NH\cdot C_6H_4Br) \atop N}\rangle C\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] **104** [1922], 102; **107** [1924], 16. — *B.* Aus [4-Brom-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthylamin-(2) (Bd. XVI, S. 370) analog der vorhergehenden Verbindung (MELDOLA, FORSTER, *Soc.* 59, 690). — Prismen (aus Alkohol). F: 211° (Zers.) (ME., FO.).

3-[2-Nitro-anilino]-2-phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] [1]) $C_{23}H_{16}O_2N_4$ = $C_{10}H_6\langle{N(NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2) \atop N}\rangle C\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] **104** [1922], 103; **107** [1924], 16. — *B.* Beim Kochen von [2-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthylamin-(2) (Bd. XVI, S. 370) mit Benzaldehyd und Eisessig (MELDOLA, FORSTER, *Soc.* 59, 683). — Beim Krystallisieren des Produkts aus Alkohol erhält man bräunlichgelbe Prismen, die bei 210—211° schmelzen, und eine geringe Menge gelblicher Nadeln, die bei 208° bis 209° schmelzen (ME., FO.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub + alkoh. Salzsäure o-Phenylendiamin und 2-Phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] (ME., FO., *Soc.* 59, 702). — $C_{23}H_{16}O_2N_4 + HCl$. Silbergraue Schuppen. Gibt bei 145° HCl ab (ME., FO., *Soc.* 59, 687).

3-[3-Nitro-anilino]-2-phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] [1]) $C_{23}H_{16}O_2N_4$ = $C_{10}H_6\langle{N(NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2) \atop N}\rangle C\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] **104** [1922], 102; **107** [1924], 16. — *B.* Analog dem 2-Nitroderivat (s. o.) (MELDOLA, FORSTER, *Soc.* 59, 684). — Krystalle (aus Amylalkohol). F: 228,5° (ME., FO.). — Beim Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure in alkoholisch-wäßriger Lösung entsteht 2-Phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] (S. 283); bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in Alkohol erhält man 3-[3-Amino-anilino]-2-phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] (S. 285) und eine Verbindung $C_{46}H_{32}ON_6$ (S. 285) (ME., FO., *Soc.* 59, 706). — $C_{23}H_{16}O_2N_4 + HCl$. Nadeln. Gibt bei 145° HCl ab (ME., FO., *Soc.* 59, 687).

3-[4-Nitro-anilino]-2-phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] [1]) $C_{23}H_{16}O_2N_4$ = $C_{10}H_6\langle{N(NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2) \atop N}\rangle C\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] **104** [1922], 102; **107** [1924], 16. — *B.* Analog wie bei den vorhergehenden Nitroderivaten (ME., FO., *Soc.* 59, 685). — Monokline (sphenoidische?) (POPE, *Soc.* 59, 685; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 852), bräunliche Tafeln (aus Alkohol). F: ca. 243° (Zers.) (ME., FO.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und alkoh. Salzsäure 2-Phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] (S. 283) (ME., FO., *Soc.* 59, 703). — $C_{23}H_{16}O_2N_4 + HCl$. Prismen. Gibt bei 145° HCl ab (ME., FO., *Soc.* 59, 687).

3-[β-Naphthylamino]-2-phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] [1]) $C_{27}H_{19}N_3$ = $C_{10}H_6\langle{N(NH\cdot C_{10}H_7) \atop N}\rangle C\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] **104** [1922], 102; **107** [1924], 16. — *B.* Beim Kochen von 1-β-Naphthalinazo-naphthylamin-(2) (Bd. XVI, S. 374) mit Benzaldehyd in Eisessig (MELDOLA, FORSTER, *Soc.* 59, 698). — Ockerfarbene Nadeln mit $^1/_2$ CH_4O (aus Methanol). F: 204—205° (ME., FO.).

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

3-[2-Methoxy-anilino]-2-phenyl-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] [1]) $C_{24}H_{19}ON_3$ = $C_{10}H_6{<}^{N(NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)}_{N}{>}C\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] **104** [1922], 102; **107** [1924], 16. — *B.* Beim Kochen von Anisol-⟨2 azo 1⟩-naphthylamin-(2) (Bd. XVI, S. 376) mit Benzaldehyd in Eisessig (MELDOLA, FORSTER, *Soc.* **59**, 698). — Fast farblose Blättchen (aus starkem Alkohol). F: 167° (ME., Fo.). Leicht löslich in Alkohol.

3-[4-Sulfo-anilino]-2-phenyl-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] [1]) $C_{23}H_{17}O_3N_3S$ = $C_{10}H_6{<}^{N(NH\cdot C_6H_4\cdot SO_3H)}_{N}{>}C\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] **104** [1922], 102; **107** [1924], 16. — *B.* Beim Erhitzen von [Benzol-sulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 1⟩-naphthyl-amin-(2) (Bd. XVI, S. 378) mit Benzaldehyd in Eisessig (MELDOLA, FORSTER, *Soc.* **59**, 687). — Wasserhaltige Krystalle. Schmeckt anfangs bitter, dann süß (ME., Fo.). Schwärzt sich gegen 250—260° (ME., Fo.). Fast unlöslich in Wasser und Alkohol (ME., Fo.). — $Ca(C_{23}H_{16}O_3N_3S)_2 + 4H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (ME., Fo.). — $Ba(C_{23}H_{16}O_3N_3S)_2 + 2H_2O$. Nadeln (ME., Fo.).

3-[3-Amino-anilino]-2-phenyl-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] [1]) $C_{23}H_{18}N_4$ = $C_{10}H_6{<}^{N(NH\cdot C_6H_4\cdot NH_2)}_{N}{>}C\cdot C_6H_5$. *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Reduktion von 3-[3-Nitro-anilino]-2-phenyl-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] (S. 284) mit Zinkstaub und Eisessig in Alkohol (MELDOLA, FORSTER, *Soc.* **59**, 706). — Nadeln (aus Toluol). F: 190—191°.

3-[3-Benzamino-anilino]-2-phenyl-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] [1]) $C_{30}H_{22}ON_4$ = $C_{10}H_6{<}^{N(NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot C_6H_5)}_{N}{>}C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen des vorangehenden Amins mit überschüssigem Benzoylchlorid (ME., Fo., *Soc.* **59**, 708). — Pulver (aus Toluol). F: 176° bis 177° (Zers.).

Verbindung $C_{46}H_{32}ON_8$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] **104** [1922], 102; **107** [1924], 16. — *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Reduktion von 3-[3-Nitro-anilino]-2-phenyl-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] (S. 284) mit Zinkstaub und Essigsäure in Alkohol (MELDOLA, FORSTER, *Soc.* **59**, 706). — Orangefarbene Nadeln. Zersetzt sich gegen 223—226°; sehr schwer löslich in Alkohol und Essigsäure (ME., Fo.).

1-Phenyl-2-[2-nitro-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] [1]) $C_{23}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von N^2-Phenyl-naphthylendiamin-(1.2) (Bd. XIII, S. 197) und o-Nitro-benzaldehyd in wenig Alkohol und mehrmaligem Umkrystallisieren des Reaktionsprodukts aus Alkohol (O. FISCHER, *B.* **25**, 2830). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 242°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol. Die alkoh. Lösung zeigt schwache grüngelbe Fluorescenz. — $2C_{23}H_{15}O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol).

1-Phenyl-2-[3-nitro-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] [1]) $C_{23}H_{15}O_2N_3$ = $C_{10}H_6{<}^{N}_{N(C_6H_5)}{>}C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (O. FISCHER, *B.* **25**, 2831). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 209°.

1-p-Tolyl-2-[3-nitro-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] [1]) $C_{24}H_{17}O_2N_3$ = $C_{10}H_6{<}^{N}_{N(C_6H_4\cdot CH_3)}{>}C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Erwärmen von N^2-p-Tolyl-naphthylen-diamin-(1.2) (Bd. XIII, S. 198) mit m-Nitro-benzaldehyd in absol. Alkohol analog der vorhergehenden Verbindung (O. FISCHER, *B.* **25**, 2833). — Gelbbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 197°. Löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser.

3-Anilino-2-[3-nitro-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] [1]) $C_{23}H_{16}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] **104** [1922], 102; **107** [1924], 16. — *B.* Aus 1-Benzolazo-naphthylamin-(2) (Bd. XVI, S. 369) beim Erhitzen mit m-Nitro-benzaldehyd in Eisessig (MELDOLA, FORSTER, *Soc.* **59**, 700). — Strohgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 215° (Schwärzung) (ME., Fo.). Gelbe Prismen mit $^1/_4$ $C_2H_4O_2$ (aus Eisessig).

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

3-[3-Nitro-anilino]-2-[3-nitro-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] [1]) $C_{23}H_{15}O_4N_5$ $= C_{10}H_6{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N(NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)}{N}{\gg}C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] **104** [1922], 102; **107** [1924], 16. — *B.* Aus [3-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthylamin-(2) (Bd. XVI, S. 370) und m-Nitro-benzaldehyd analog der vorhergehenden Verbindung (MELDOLA, FORSTER, *Soc.* **59**, 693). — Ockerfarbene und orangefarbene Krystalle mit $1C_2H_4O_2$ (aus Eisessig). F: 248—249° (Schwärzung) (ME., FO.). Sehr schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Benzol und seinen Homologen; hat weder basische noch saure Eigenschaften (ME., FO.).

1-Äthyl-2-[4-nitro-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] [1]) $C_{19}H_{15}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen von N^2-Äthyl-naphthylendiamin-(1.2) mit p-Nitro-benzaldehyd auf dem Wasserbad (O. FISCHER, *B.* **26**, 194). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 225°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und kaltem Benzol, leicht in heißem Benzol. — Die Lösung in Benzol zeigt gelbgrüne Fluorescenz.

N
$N(C_2H_5)$
$C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$

1-Phenyl-2-[4-nitro-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] [1]) $C_{23}H_{15}O_2N_3$ $= C_{10}H_6{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(C_6H_5)}{\gg}C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Beim Erwärmen von N^2-Phenyl-naphthylendiamin-(1.2) (Bd. XIII, S. 197) und p-Nitro-benzaldehyd in wenig Alkohol und mehrmaligen Umkrystallisieren des Reaktionsprodukts aus Alkohol (O. FISCHER, *B.* **25**, 2831). — Goldgelbe Nadeln. F: 238°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol.

3-Anilino-2-[4-nitro-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] [1]) $C_{23}H_{16}O_2N_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] **104** [1922], 102; **107** [1924], 16. — *B.* Aus 1-Benzolazo-naphthylamin-(2) (Bd. XVI, S. 369) beim Erhitzen mit p-Nitro-benzaldehyd in Eisessig (MELDOLA, FORSTER, *Soc.* **59**, 699). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Alkohol); gelbe Prismen mit $^1/_2\,C_2H_4O_2$ (aus Eisessig). F: 228—229° (Schwärzung) (ME., FO.).

$N(NH\cdot C_6H_5)$
N
$C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$

3-[4-Nitro-anilino]-2-[4-nitro-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] [1]) $C_{23}H_{15}O_4N_5$ $= C_{10}H_6{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N(NH\cdot C_6H_4\cdot NO_2)}{N}{\gg}C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, *J. pr.* [2] **104** [1922], 102; **107** [1924], 16. — *B.* Aus [4-Nitro-benzol]-⟨1 azo 1⟩-naphthylamin-(2) (Bd. XVI, S. 370) und p-Nitro-benzaldehyd beim Erhitzen in Eisessig (MELDOLA, FORSTER, *Soc.* **59**, 694). — Krystallisiert aus Eisessig in zwei Formen: Gelbe Nadeln ohne Krystall-Eisessig und orangefarbene Krystalle mit $1C_2H_4O_2$. F: 269—270° (Schwärzung) (ME., FO.). Unlöslich in Alkohol; leicht löslich in alkoh. Natronlauge mit rötlichbrauner Farbe (ME., FO.). — Gibt beim Kochen mit Methyljodid in alkoh. Natronlauge 3-[N-Methyl-4-nitro-anilino]-2-[4-nitro-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] (s. u.) (ME., FO.).

3-[N-Methyl-4-nitro-anilino]-2-[4-nitro-phenyl]-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol] [1]) $C_{24}H_{17}O_4N_5 = C_{10}H_6{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N[N(CH_3)(C_6H_4\cdot NO_2)]}{N}{\gg}C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung beim Kochen mit Methyljodid in alkoh. Natronlauge (MELDOLA, FORSTER, *Soc.* **59**, 696). — Dunkelgelbe Krystalle (aus Essigsäure). Sehr schwer löslich in Alkohol.

3. ***N.N′-Benzenyl-naphthylendiamin-(1.8), 2-Phenyl-perimidin*** $C_{17}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von (nicht näher beschriebenem) N-Benzoyl-8-nitro-naphthylamin-(1) (NOELTING, *Ch. Z.* **26**, 5). Das Hydrochlorid entsteht aus Naphthylendiamin-(1.8) (Bd. XIII, S. 205) und Benzoylchlorid in Benzol (SACHS, *A.* **365**, 94). — Hellgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 187°; unlöslich in Wasser, 1 Tl. löst sich in 150 Tln. heißem Ligroin (S.). Färbt Seide und tannierte Baumwolle gelb (N.). — $C_{17}H_{12}N_2 + HCl$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 240° (S.). — $C_{17}H_{12}N_2 + HNO_3$. Gelbe Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 180° (S.). Löslich in Alkohol (S.). — Pikrat $C_{17}H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (S.).

C_6H_5
C
N NH

2-[2-Nitro-phenyl]-perimidin $C_{17}H_{11}O_2N_3 = C_{10}H_6{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{NH}{\gg}C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Naphthylendiamin-(1.8) (Bd. XIII, S. 205) und 2-Nitro-benzoylchlorid in Eisessig unter Kühlung (SACHS, STEINER, *B.* **42**, 3679). — Hellrote Nadeln (aus Ligroin). F: 177°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, Chloroform, Eisessig und Essigester, schwer löslich in Petroläther und Wasser.

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

2-[3-Nitro-phenyl]-perimidin $C_{17}H_{11}O_2N_3 = C_{10}H_6<^{N}_{NH}>C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (SACHS, STEINER, *B.* **42**, 3680). — Dunkelrote Nadeln (aus 40%/igem Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 184°. Löslich in Alkohol, Äther, Methanol, Aceton, Chloroform, Benzol und Essigester, unlöslich in Wasser.

2-[4-Nitro-phenyl]-perimidin $C_{17}H_{11}O_2N_3 = C_{10}H_6<^{N}_{NH}>C \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (SACHS, STEINER, *B.* **42**, 3680). — Kupferfarbige Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 180°.

4. ***1-Methyl-2.3-benzo-phenazin*** $C_{17}H_{12}N_2$, Formel I.

I. (Formel) II. (Formel)

4-Chlor-4'-brom-1-methyl-[benzo-1'.2':2.3-phenazin][1], („Chlor-brom-methyl-naphthophenazin") $C_{17}H_{10}N_2ClBr$, Formel II. *B.* Aus o-Phenylendiamin beim Kochen mit 4-Chlor-6-brom-1-methyl-naphthochinon-(2.3) (Bd. VII, S. 734) in Alkohol oder Benzol (FRIES, EMPSON, *B.* **42**, 3381) oder bei schwachem Erwärmen mit 1.4.4-Trichlor-6-brom-2.3-dioxo-1-methyl-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Bd. VII, S. 705) in absol. Alkohol (FR., HEMPELMANN, *B.* **42**, 3385). — Carminrote Nadeln (aus Chloroform). Färbt sich bei schnellem Erhitzen gegen 230° grau und verkohlt bei ca. 270° (FR., H.). Schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzin und Eisessig, leichter in Benzol und Chloroform (FR., H.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe; Wasser fällt aus dieser Lösung ein grünes Salz, aus dem beim Behandeln mit Natronlauge die rote Verbindung zurückerhalten wird (FR., H.).

5. ***5-Methyl-1.2-benzo-phenazin(?)*** $C_{17}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von β-Naphthylamin mit m-Nitrotoluol und trocknem Natriumhydroxyd auf 135—140° (WOHL, AUE, *B.* **34**, 2449). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 208,5° (korr). Im Vakuum fast unzersetzt sublimierbar.

6. ***6-Methyl-1.2-benzo-phenazin*** $C_{17}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. WITT, *B.* **20**, 580. — *B.* Bei der Oxydation äquimolekularer Mengen von asymm. o-Toluylendiamin (Bd. XIII, S. 148) und β-Naphthol mit Kaliumferricyanid oder anderen Oxydationsmitteln in schwach alkalischer Lösung (W., *B.* **19**, 917). — Gelbe Nadeln (aus Toluol). F: 179,8°; destilliert unzersetzt (W., *B.* **19**, 917). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violettroter Farbe, die beim Verdünnen der Lösung nach Gelb umschlägt (W., *B.* **19**, 917).

7. ***7-Methyl-1.2-benzo-phenazin*** (2-Methyl-naphthophenazin) $C_{17}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kuppeln von p-Diazobenzolsulfonsäure mit p-Tolyl-β-naphthylamin in Eisessig und Erwärmen des (nicht näher beschriebenen) [Benzolsulfonsäure-(1)]-⟨4 azo 1⟩-[N-p-tolyl-naphthylamins-(2)] mit verd. Schwefelsäure (WITT, *B.* **20**, 578). Beim Diazotieren von 4-Amino-azobenzol-disulfonsäure-(3.4') (Bd. XVI, S. 408), Kuppeln der Diazoverbindung mit p-Tolyl-β-naphthylamin und Erwärmen des Reaktionsprodukts (Wollschwarz [A]; *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 568) mit verd. Schwefelsäure (W.; vgl. AGFA, D.R.P. 38425; *Frdl.* **1**, 418). Bei der Destillation von N^2-p-Tolyl-naphthylendiamin-(1.2) (Bd. XIII, S. 198) mit Bleioxyd (O. FISCHER, FRITZWEILER, *B.* **27**, 2777). Beim Erhitzen von 3-p-Toluolazo-4-amino-toluol (Bd. XVI, S. 351) mit β-Naphthol auf 185—210° (ULLMANN, ANKERSMIT, *B.* **38**, 1815; AGFA, D.R.P. 157861; *C.* **1905** I, 483; *Frdl.* **8**, 517). Beim Kochen von 1-Benzolazo-N-p-tolyl-naphthylamin-(2) (Bd. XVI, S. 371) mit konz. Schwefelsäure in Eisessig (U., A.). — Gelbe Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 169° (W.; FI., FR.; U., A.). Leicht löslich in siedendem Xylol, löslich in Eisessig, schwer löslich in siedendem Benzol und Alkohol (W.; U., A.). Die Lösungen sind gelb und zeigen grünliche Fluorescenz (U., A.). Löst sich in konz. Mineralsäuren mit kirschroter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser nach Gelb umschlägt (U., A.). — Sulfat. Orangegelbe Nadeln (W.). — Pikrat. Gelbbraunes Krystallpulver (AGFA, D. R. P. 157861).

6-Chlor-7-methyl-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6-chlor-7-methyl-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd (3-Chlor-2-methyl-phenylnaphthophenazoniumhydroxyd) $C_{23}H_{17}ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von 2-Methyl-isorosindon (Syst. No. 3516) mit Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid (O. FISCHER, BRUHN, *B.* **34**, 942). —

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Chlorid $C_{23}H_{16}ClN_2 \cdot Cl$. Rotgelbe Nadeln (aus Alkohol-Äther). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Wasser mit goldgelber Farbe. — Bromid $C_{23}H_{16}ClN_2 \cdot Br$. Braunrote Krystalle. Ziemlich schwer löslich. — Jodid. Dunkelgrüne Blättchen. — Nitrat $C_{23}H_{16}ClN_2 \cdot NO_3$. Grünglänzende, braune Tafeln. — $C_{23}H_{16}ClN_2 \cdot Cl + AuCl_3$. Orangefarbene Nadeln. Schwer löslich. — $2C_{23}H_{16}ClN_2 \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbrote Nadeln.

8. ***2-Methyl-5.6;7.8-dibenzo-chinoxalin, 5-Methyl-[phenanthreno-9'.10':2.3-pyrazin]*** [1]**, *5-Methyl-2.3-diphenylen-pyrazin*** $C_{17}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Phenanthrenchinon (Bd. VII, S. 800) mit überschüssigem Propylendiamin in verd. Alkohol (STRACHE, *B.* **21**, 2362). — Nadeln (aus Alkohol). F: 127—128°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, leicht in heißem Alkohol, schwerer in Äther, unlöslich in Wasser. — $2C_{17}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Sehr hygroskopisch. Zersetzt sich bei 240°, ohne zu schmelzen. Spaltet leicht HCl ab.

9. ***[Indolyl-(3)]-[indoleninyliden-(3)]-methan(?)*** $C_{17}H_{12}N_2$ = $C_6H_4<\underset{NH}{C}>CH$—$CH$=$C<\underset{N}{CH}>C_6H_4$ (?). Zur Konstitution vgl. W. KÖNIG, *J. pr.* [2] **84** [1911], 204, 218; *Z. Ang.* **38** [1925], 744; ELLINGER, FLAMAND, *H.* **78** [1912], 365; **91** [1914], 15; SCHOLTZ, *B.* **46** [1913], 2539; ODDO, SANNA, *G.* **54** [1924], 684. — *B.* Beim Kochen von β-Indolaldehyd (Bd. XXI, S. 313) mit verd. Schwefelsäure oder Salzsäure (ELLINGER, FLAMAND, *H.* **62**, 276, 281). — Hydrochlorid. Sintert bei 172°, zersetzt sich allmählich und ist bei 220° geschmolzen (E., F., *H.* **62**, 281). — $C_{17}H_{12}N_2 + H_2SO_4$. Metallisch grünglänzende, rote Nadeln (aus Eisessig); sintert bei 212° und zersetzt sich allmählich; fast unlöslich in Wasser und Benzol, leicht löslich in Alkohol, Aceton, Amylalkohol und heißem Eisessig (E., F., *H.* **62**, 277). Absorptionsspektrum in säurehaltigem Alkohol: E., F., *H.* **62**, 278. — Färbt in essigsaurer-alkoholischer Lösung Wolle und Seide rotbraun (E., F., *H.* **62**, 277).

3. Stammkerne $C_{18}H_{14}N_2$.

1. ***3-Phenyl-1.2-dihydro-5.6-benzo-chinoxalin*** $C_{18}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel.

1.3-Diphenyl-1.2-dihydro-5.6-benzo-chinoxalin $C_{24}H_{18}N_2$ = $C_{10}H_6<\frac{N=C \cdot C_6H_5}{N(C_6H_5) \cdot CH_2}$. *B.* Neben einer (nicht analysierten) bei 194° bis 196° schmelzenden Base aus N^2-Phenyl-naphthylendiamin-(1.2) (Bd. XIII, S. 197) und Benzoylcarbinol (Bd. VIII, S. 90) bei 4—5-stündigem Erhitzen im Rohr auf 150—160° (O. FISCHER, BUSCH, *B.* **24**, 2680). — Orangerote Nadeln mit rotem Reflex (aus Benzol + Alkohol). F: 164—165°. Unlöslich in Ligroin, sehr schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther und Eisessig, leicht in Benzol. Die Lösungen fluorescieren gelbgrün. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefdunkelroter bis braunroter Farbe. — Liefert beim Kochen mit Eisenchlorid in alkoh. Salzsäure das Eisenchlorid-Doppelsalz des 1.3-Diphenyl-5.6-benzo-chinoxaliniumchlorids (S. 292).

2. ***2-Benzyl-perimidin*** $C_{18}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus gleichen Teilen Naphthylendiamin-(1.8) (Bd. XIII, S. 205) und Phenacetylchlorid in 50%iger Essigsäure unter Eiskühlung (SACHS, *A.* **365**, 95). — Gelbgrüne Nädelchen (aus Ligroin). F: 194°. Löslich in den üblichen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — $C_{18}H_{14}N_2 + HCl$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 180°. — $C_{18}H_{14}N_2 + HNO_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 238°. Schwer löslich. Färbt sich beim Aufbewahren rosa. — Sulfat. Goldgelbe Nadeln. F: 231°. Löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat $C_{18}H_{14}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: ca. 210°.

3. ***2.2'-Dimethyl-[chinolino-8'.7':7.8-chinolin]*** [1]**, *6'.6''-Dimethyl-[dipyridino-2'.3':1.2;2''.3'':5.6-naphthalin]*** [1] („Naphthodichinaldin") $C_{18}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Naphthylendiamin-(1.5) (Bd. XIII, S. 203) mit Paraldehyd und konz. Schwefelsäure auf 100—110°

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

(FINGER, SPITZ, *J. pr.* [2] 79, 448). — Blättchen (aus Alkohol). F: 238—240°. — Pikrat $C_{18}H_{14}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle (aus Eisessig).

4. ***Verbindung*** $C_{18}H_{14}N_2$ (?), „Dichinolin", s. bei Chinolin, Bd. XX, S. 351.

4. Stammkerne $C_{20}H_{18}N_2$.

1. ***2.3-Diphenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin*** $C_{20}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel.

a) ***Niedrigerschmelzende Form*** $C_{20}H_{18}N_2 = C_6H_4\langle{NH\cdot CH\cdot C_6H_5 \atop NH\cdot CH\cdot C_6H_5}$. *B.* Neben der höherschmelzenden Form beim Kochen von 2.3-Diphenyl-chinoxalin (S. 313) mit überschüssigem Natrium in Alkohol; man trennt die beiden Formen durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol (HINSBERG, KÖNIG, *B.* 27, 2183). — Blättchen (aus Alkohol). F: 105° bis 106°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure tritt Rotfärbung ein. — $C_{20}H_{18}N_2 + HCl$. Nädelchen (aus Eisessig + konz. Salzsäure). F: 225°. Sehr schwer löslich in Wasser und konz. Salzsäure.

Diacetylderivat $C_{24}H_{22}O_2N_2 = C_6H_4\langle{N(CO\cdot CH_3)\cdot CH\cdot C_6H_5 \atop N(CO\cdot CH_3)\cdot CH\cdot C_6H_5}$. *B.* Beim Erwärmen der vorangehenden Verbindung mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (HINSBERG, KÖNIG, *B.* 27, 2184). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170°.

b) ***Höherschmelzende Form*** $C_{20}H_{18}N_2 = C_6H_4\langle{NH\cdot CH\cdot C_6H_5 \atop NH\cdot CH\cdot C_6H_5}$. *B.* s. bei der niedrigerschmelzenden Form. — Nädelchen (aus Alkohol). F: 142,5° (HINSBERG, KÖNIG, *B.* 27, 2184). Viel schwerer löslich in Alkohol als das niedrigerschmelzende Derivat. — $C_{20}H_{18}N_2 + HCl$. F: 228°.

Diacetylderivat $C_{24}H_{22}O_2N_2 = C_6H_4\langle{N(CO\cdot CH_3)\cdot CH\cdot C_6H_5 \atop N(CO\cdot CH_3)\cdot CH\cdot C_6H_5}$. *B.* Beim Erwärmen der vorangehenden Verbindung mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (HINSBERG, KÖNIG, *B.* 27, 2185). — Prismen. F: 192,5°. Leicht löslich in Äther, mäßig löslich in Alkohol.

2. ***2-[4-Isopropyl-phenyl]-[naphtho-2'.3':4.5-imidazol]*** [1]) $C_{20}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 1-Benzalamino-2-[4-isopropyl-phenyl]-[naphtho-2'.3':4.5-imidazol] (S. 290) mit Zinkstaub und Eisessig in siedendem Alkohol, neben Dibenzylamin und Ammoniak (FRANZEN, SCHEUERMANN, *J. pr.* [2] 77, 221). Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von salzsaurem 1-Amino-2-[4-isopropyl-phenyl]-[naphtho-2'.3':4.5-imidazol] (s. u.) mit Amylnitrit in absol. Alkohol (FR., SCH.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 247°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Äther, Benzol, Toluol, Essigester und Chloroform, schwer in Ligroin. — $C_{20}H_{18}N_2 + HCl$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 288° (Zers.). 1 g löst sich in ca. 10 cm³ siedendem Alkohol. — $2C_{20}H_{18}N_2 + H_2SO_4$. Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt nicht bis 295°. 1 g löst sich in ca. 105 cm³ siedendem Alkohol. — $C_{20}H_{18}N_2 + HNO_3$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 189° (Zers.). — $2C_{20}H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbroter Niederschlag. Schmilzt noch nicht bei 292°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol. — Pikrat $C_{20}H_{18}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 267°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther, Chloroform, Benzol, Toluol und Ligroin.

1-Amino-2-[4-isopropyl-phenyl]-[naphtho-2'.3':4.5-imidazol] [1]) $C_{20}H_{19}N_3 = C_{10}H_6\langle{N \atop N(NH_2)}\rangle C\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von 1.3-Biscuminalamino-2-[4-isopropyl-phenyl]-[naphtho-2'.3':4.5-imidazolin] (S. 274) mit Eisessig und Salzsäure (FRANZEN, SCHEUERMANN, *J. pr.* [2] 77, 211). — Blättchen (aus Alkohol). F: 265°. 1 g löst sich in ca. 180 cm³ siedendem Alkohol, leichter löslich in Aceton, Chloroform, Toluol und Xylol, schwer in Benzol, Ligroin und Äther, unlöslich in Wasser. — Das salzsaure Salz gibt mit Amylnitrit in siedendem Alkohol die vorhergehende Verbindung. — $C_{20}H_{19}N_3 + HCl$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol), Blättchen (aus Essigsäure). F: 249° (Zers.). 1 g löst sich in ca. 30 cm³ siedendem Alkohol. Schwer löslich in Aceton, Benzol, Toluol, Xylol, Ligroin, Äther, Wasser und Essigsäure. — $2C_{20}H_{19}N_3 + H_2SO_4$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 135° und schmilzt allmählich zu einer gelbbraunen Masse, die bei 295°

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

noch trüb ist. 1 g löst sich in ca. 125 cm^3 siedendem Alkohol. Schwer löslich in Wasser. — $C_{20}H_{19}N_3 + HNO_3$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 161° (Gasentwicklung). 1 g löst sich in ca. 90 cm^3 siedendem Alkohol. — $2C_{20}H_{19}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Lehmgelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 240°, ohne zu schmelzen. Sehr schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Pikrat $C_{20}H_{19}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 223°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Wasser, Chloroform, Äther, Benzol und Ligroin.

1-Benzalamino-2-[4-isopropyl-phenyl]-[naphtho-2′.3′:4.5-imidazol] [1]) $C_{27}H_{23}N_3 = C_{10}H_6{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(N:CH\cdot C_6H_5)}}{>}C\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei längerem Kochen von 1-Amino-2-[4-isopropyl-phenyl]-[naphtho-2′.3′:4.5-imidazol] (S. 289) mit Benzaldehyd in Alkohol (FRANZEN, SCHEUERMANN, *J. pr.* [2] 77, 215). — Gelbe Prismen. F: 151°. 1 g löst sich in ca. 25 cm^3 siedendem Alkohol. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, Benzol und Toluol, schwer in Aceton, Äther und Ligroin. — Durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig in siedendem Alkohol entsteht neben Dibenzylamin und Ammoniak 2-[4-Isopropyl-phenyl]-[naphtho-2′.3′:4.5-imidazol] (S. 289). — $C_{27}H_{23}N_3 + HCl$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 244° (Braunfärbung). 1 g löst sich in ca. 10 cm^3 siedendem Alkohol. — $2C_{27}H_{23}N_3 + H_2SO_4$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 150° zu einer trüben Masse, die bei 295° noch nicht klar wird. 1 g löst sich in ca. 5 cm^3 siedendem Alkohol. — $C_{27}H_{23}N_3 + HNO_3$. Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 160° (Gasentwicklung). 1 g löst sich in ca. 5 cm^3 siedendem Alkohol. — $2C_{27}H_{23}N_3 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbroter Niederschlag (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 243° unter Braunfärbung und Gasentwicklung. — Pikrat $C_{27}H_{23}N_3 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 228°.

1-Cuminalamino-2-[4-isopropyl-phenyl]-[naphtho-2′.3′:4.5-imidazol] [1]) $C_{30}H_{29}N_3 = C_{10}H_6{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N[N:CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2]}}{>}C\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei längerem Kochen von 1-Amino-2-[4-isopropyl-phenyl]-[naphtho-2′.3′:4.5-imidazol] (S. 289) mit überschüssigem p-Isopropyl-benzaldehyd in Alkohol (FRANZEN, SCHEUERMANN, *J. pr.* [2] 77, 219). — Gelbliche Nadeln. F: 260°. 1 g löst sich in ca. 250 cm^3 siedendem Alkohol.

1-Salicylalamino-2-[4-isopropyl-phenyl]-[naphtho-2′.3′:4.5-imidazol] [1]) $C_{27}H_{23}ON_3 = C_{10}H_6{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH)}}{>}C\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei längerem Kochen von 1-Amino-2-[4-isopropyl-phenyl]-[naphtho-2′.3′:4.5-imidazol] (S. 289) mit überschüssigem Salicylaldehyd in Alkohol (FRANZEN, SCHEUERMANN, *J. pr.* [2] 77, 219). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 223°. 1 g löst sich in ca. 250 cm^3 siedendem Alkohol.

1-Acetamino-2-[4-isopropyl-phenyl]-[naphtho-2′.3′:4.5-imidazol] [1]) $C_{22}H_{21}ON_3 = C_{10}H_6{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(NH\cdot CO\cdot CH_3)}}{>}C\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei längerem Kochen von 1-Amino-2-[4-isopropyl-phenyl]-[naphtho-2′.3′:4.5-imidazol] (S. 289) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (FRANZEN, SCHEUERMANN, *J. pr.* [2] 77, 214). — Nadeln (aus Alkohol). F: 248°. Schwer löslich in Äther und Ligroin, leichter in Alkohol, Aceton und Chloroform. — Pikrat $C_{22}H_{21}ON_3 + C_6H_3O_7N_3$. Schwefelgelbe Nadeln. F: 270°. 1 g löst sich in ca. 10 cm^3 siedendem Alkohol.

1-[ω-Phenyl-thioureido]-2-[4-isopropyl-phenyl]-[naphtho-2′.3′:4.5-imidazol] [1]) $C_{27}H_{24}N_4S = C_{10}H_6{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N(NH\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5)}}{>}C\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 1-Amino-2-[4-isopropyl-phenyl]-[naphtho-2′.3′:4.5-imidazol] (S. 289) mit überschüssigem Phenylsenföl in Alkohol (FRANZEN, SCHEUERMANN, *J. pr.* [2] 77, 215). — Prismen oder Tafeln. F: 70°.

1-Amino-3-äthyl-2-[4-isopropyl-phenyl]-[naphtho-2′.3′:4.5-imidazoliumhydroxyd] [1]) $C_{22}H_{25}ON_3 = C_{10}H_6{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_2H_5)(OH)}{N(NH_2)}}{>}C\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$. — Jodid $C_{22}H_{24}N_3\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Amino-2-[4-isopropyl-phenyl]-[naphtho-2′.3′:4.5-imidazol] mit Äthyljodid in Alkohol auf 100° (FRANZEN, SCHEUERMANN, *J. pr.* [2] 77, 220). Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 199°.

1-Benzalamino-3-äthyl-2-[4-isopropyl-phenyl]-[naphtho-2′.3′:4.5-imidazoliumhydroxyd] [1]) $C_{29}H_{29}ON_3 = C_{10}H_6{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_2H_5)(OH)}{N(N:CH\cdot C_6H_5)}}{>}C\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$. — Jodid $C_{29}H_{28}N_3\cdot I$. *B.* Bei längerem Erhitzen von 1-Benzalamino-2-[4-isopropyl-phenyl]-[naphtho-2′.3′:4.5-imidazol] mit Äthyljodid in Alkohol auf 100° (FRANZEN, SCHEUERMANN, *J. pr.* [2] 77, 218). Rötlichgelbe Krystalle (aus Aceton). F: 179° (Zers.). 1 g löst sich in ca. 5 cm^3 siedendem Alkohol.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

3. *2-[4-Isopropyl-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]*[1]) $C_{20}H_{18}N_2$, Formel I bezw. II.

1-Phenyl-2-[4-isopropyl-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] $C_{26}H_{22}N_2$, Formel III. *B.* Bei längerem Erwärmen von N^2-Phenyl-naphthylendiamin-(1.2) (Bd. XIII, S. 197) mit Cuminol und Alkohol und mehrmaligem Umkrystallisieren des Reaktionsprodukts aus Alkohol (O. FISCHER, *B.* **25**, 2831). — Blättchen (aus Alkohol). F: 136°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Die alkoh. Lösung zeigt bläuliche Fluorescenz.

I. II. III.

4. *3''-Methyl-5'-isopropyl-[dibenzo-1'.2':5.6; 1''.2'':7.8-chinoxalin]*[1]), *1'-Methyl-7'-isopropyl-[phenanthreno-9'.10':2.3-pyrazin]*[1]) $C_{20}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 1'-Methyl-7'-isopropyl-1.4(?)-dihydro-[phenanthreno-9'.10':2.3-pyrazin] (S. 274) mit alkoh. Eisenchlorid-Lösung (MASON, *Soc.* **63**, 1288). — Nadeln (aus Alkohol). F: 110—111°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Petroläther und in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe.

5. *α-[2-Methyl-indolyl-(3)]-α-[2-methyl-indoleninyliden-(3)]-äthan* $C_{20}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus α-Methyl-indol (Bd. XX, S. 311) bei der Einw. von Essigester und Natriumäthylat in Äther (ANGELI, MARCHETTI, *R. A. L.* [5] **16** II, 794). — Krystalle (aus Benzol). F: 203°.

6. *5.6.7.8.9.10-Hexahydro-1.2; 3.4-dibenzo-phenazin, 1.4.5.6.7.8-Hexahydro-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin]*[1]), *2.3-Tetramethylen-5.6-diphenylen-1.4-dihydro-pyrazin* $C_{20}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei $^1/_2$-stündigem Kochen von Hexahydro-o-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 1) mit Phenanthrenchinon in Methanol (EINHORN, BULL, *A.* **295**, 219). — Orangefarbene Nadeln (aus Methanol). F: 145,5°. — Geht beim Erhitzen für sich oder mit Mineralsäuren oder Eisessig in 5.6.7.8-Tetrahydro-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin] (S. 303) über.

Acetylderivat $C_{22}H_{20}ON_2 = C_{14}H_8<\begin{matrix}N(CO\cdot CH_3)\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ NH\text{———}C\cdot CH_2\cdot CH_2\end{matrix}$. *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung und Acetylchlorid in Pyridin in der Kälte (EINHORN, BULL, *A.* **295**, 220). — Krystalle (aus Essigester). Wird bei 140° rot und schmilzt bei 163—165°.

7. *„Dilepidin"* $C_{20}H_{18}N_2$ s. bei Lepidin, Bd. XX, S. 395.

5. 2.3''(oder 3.3'')-Dimethyl-5'-isopropyl-[dibenzo-1'.2':5.6; 1''.2'':7.8-chinoxalin][1]), **5.1'(oder 6.1')-Dimethyl-7'-isopropyl-[phenanthreno-9'.10':2.3-pyrazin]**[1]) $C_{21}H_{20}N_2$, Formel IV oder V. *B.* Bei der Oxydation von 5.1'(oder 6.1')-Dimethyl-7'-isopropyl-1.4(?)-dihydro-[phenanthreno-9'.10':2.3-pyrazin] (S. 275) mit siedender alkoholischer Eisenchlorid-Lösung (MASON, *Soc.* **63**, 1291). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143—144°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Petroläther, leicht in Äther und Benzol. — $2C_{21}H_{20}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 1^1/_2H_2O$. Goldgelbe Nadeln. Unlöslich in Wasser.

IV. V.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

O. Stammkerne $C_nH_{2n-24}N_2$.

1. Stammkerne $C_{18}H_{12}N_2$.

1. ***2-Phenyl-5.6-benzo-chinoxalin, 5-Phenyl-[naphtho-1'.2':2.3-pyrazin]*** [1]) („β-Phenyl-naphthochinoxalin") $C_{18}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben α-Phenyl-naphthochinoxalin (s. u.) beim Kochen von ω-Brom-acetophenon oder besser Isonitroso-acetophenon mit Naphthylendiamin-(1.2) (Bd. XIII, S. 196) in Methanol oder in geringer Menge aus α-Phenyl-äthylendiamin (Bd. XIII, S. 177) und β-Naphthochinon in Alkohol und Kochen des Reaktionsprodukts mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung; man trennt die beiden Verbindungen durch fraktionierte Krystallisation der Hydrochloride aus Alkohol (O. FISCHER, RÖMER, *B.* **41**, 2351). Beim Erhitzen von 2-[5.6-Benzo-chinoxalyl-(2)]-benzoesäure (Syst. No. 3654) unter vermindertem Druck (F., SCHINDLER, *B.* **41**, 395). — Fast farblose Prismen (aus Alkohol oder Methanol) (F., SCH.). F: 163° (F., R.; F., SCH.). Schwer flüchtig mit überhitztem Wasserdampf (F., R.). Ziemlich leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, schwerer in Ligroin und Alkohol; löst sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe (F., SCH.). Beim Behandeln mit Zinkstaub in Essigsäure tritt vorübergehende Rotfärbung auf (F., R.). — Hydrochlorid. Gelbe Prismen (F., R.).

2. ***3-Phenyl-5.6-benzo-chinoxalin, 6-Phenyl-[naphtho-1'.2':2.3-pyrazin]*** [1]) („α-Phenyl-naphthochinoxalin") $C_{18}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* s. bei der vorhergehenden Verbindung. Entsteht auch bei der Destillation von 2-[5.6-Benzo-chinoxalyl-(3)]-benzoesäure (Syst. No. 3654) (O. FISCHER, SCHINDLER, *B.* **41**, 392). — Fast farblose Prismen (aus Methanol) (O. FISCHER, RÖMER, *B.* **41**, 2351). F: 153° (F., SCH.; F., R.). Ist sublimierbar (F., SCH.) und mit überhitztem Wasserdampf schwer flüchtig (F., R.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Aceton, löslich in Äther, schwer löslich in kaltem Petroläther (F., SCH.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe (F., SCH.). Beim Behandeln mit Zinkstaub in Essigsäure tritt vorübergehende Rotfärbung auf (F., R.).

3-Phenyl-5.6-benzo-chinoxalin-hydroxyphenylat-(1), 1.3-Diphenyl-5.6-benzo-chinoxaliniumhydroxyd bezw. 2-Oxy-1.3-diphenyl-1.2-dihydro-5.6-benzo-chinoxalin $C_{24}H_{18}ON_2$, Formel I bezw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. — *B.* Das Bromid entsteht beim Kochen von N^2-Phenyl-naphthylendiamin-(1.2) (Bd. XIII, S. 197) mit ω-Brom-acetophenon in Alkohol (O. FISCHER, BUSCH, *B.* **24**, 1873). Das Eisenchlorid-Doppelsalz entsteht beim Kochen von 1.3-Diphenyl-1.2-dihydro-5.6-benzo-chinoxalin (S. 288) mit Eisenchlorid und Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure (F., B., *B.* **24**, 2682). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148° (Dunkelfärbung) (F., B., *B.* **24**, 1874). Leicht löslich in Äther, heißem Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol und Ligroin, unlöslich in Wasser; die Lösungen in Alkohol und Eisessig fluorescieren grüngelb (F., B., *B.* **24**, 1874). — $C_{24}H_{17}N_2 \cdot Br$. Gelbe Blättchen. Schwer löslich in Alkohol (F., B., *B.* **24**, 1873). — Nitrat. Gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (F., B., *B.* **24**, 1874). — Eisenchlorid-Doppelsalz. Dunkelgelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (F., B., *B.* **24**, 2682).

I. $C_{10}H_6\langle{}^{N=\!=\!=C\cdot C_6H_5}_{N(C_6H_5)(OH):CH}$ II. $C_{10}H_6\langle{}^{N=\!=C\cdot C_6H_5}_{N(C_6H_5)\cdot CH\cdot OH}$

3. ***6-Phenyl-1.5-phenanthrolin*** $C_{18}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation von 6-Phenyl-1.5-phenanthrolin-carbonsäure-(8) (Syst. No. 3654) über Natronkalk (WILLGERODT, v. NEANDER, *B.* **33**, 2933). — Nadeln (aus Alkohol oder Äther). F: 129° (unkorr.). Unlöslich in Wasser. — $C_{18}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rötliches Pulver. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

10-Nitro-6-phenyl-1.5-phenanthrolin $C_{18}H_{11}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus der vorhergehenden Verbindung bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure (WILLGERODT, v. NEANDER, *B.* **33**, 2933). Bei der Destillation von 10-Nitro-6-phenyl-1.5-phenanthrolin-carbonsäure-(8) (Syst. No. 3654) mit Natronkalk (W., v. N., *B.* **33**, 2934). — Hellgelbes, mikrokrystallinisches Pulver (aus Eisessig). F: 218° (unkorr.). Sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther.

---
[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

4. ***2-Phenyl-1.8-phenanthrolin*** $C_{18}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation des Natriumsalzes der 2-Phenyl-1.8-phenanthrolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3654) mit der 4-fachen Menge Natronkalk (WILLGERODT, JABLONSKI, *B.* **33**, 2924). — Blättchen (aus Alkohol). F: 183° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — $C_{18}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag.

Bis-hydroxymethylat $C_{20}H_{20}O_2N_2 = (HO)(CH_3)NC_{12}H_7(C_6H_5)N(CH_3)\cdot OH$. — Dijodid $C_{20}H_{18}N_2I_2$. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen der vorhergehenden Verbindung mit Methyljodid auf 100° (WILLGERODT, JABLONSKI, *B.* **33**, 2924). Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 242° (unkorr.). Unlöslich in Äther.

9-Nitro-2-phenyl-1.8-phenanthrolin $C_{18}H_{11}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Nitrierung von 2-Phenyl-1.8-phenanthrolin (s. o.) mit rauchender Salpetersäure in konz. Schwefelsäure (WILLGERODT, JABLONSKI, *B.* **33**, 2924). Aus dem Natriumsalz der 9-Nitro-2-phenyl-1.8-phenanthrolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3654) beim Destillieren mit Natronkalk (W., J.). — Gelbe, krystallinische Masse. F: 281° (unkorr.). Schwer löslich in Eisessig. — Die Salze werden von Wasser zerlegt.

5. ***Dichinolyl-(2.3')*** $C_{18}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. CARLIER, EINHORN, *B.* **23**, 2895; EINHORN, SHERMAN, *A.* **287**, 44. — Bei 5—6-stdg. Erhitzen von 1 kg trocknem Chinolin und 80 g Natrium auf dem Wasserbad und anschließendem 6-stdg. allmählichen Erhitzen auf 160° (WEIDEL, GLÄSER, *M.* 7, 327; vgl. W., *M.* **2**, 491). Entsteht auch in kleiner Menge beim Einleiten von trocknem Sauerstoff in ein auf 170—200° erhitztes Gemisch von Chinolin und Chinolinhydrochlorid in Gegenwart von platiniertem Asbest (W., *M.* **8**, 121). Bei der Kondensation von [Chinolyl-(2)]-acetaldehyd (Bd. XXI, S. 324) mit 2-Amino-benzaldehyd in alkoh. Lösung bei Gegenwart von etwas Natronlauge (C., EI., *B.* **23**, 2895; EI., SH., *A.* **287**, 42). — Blättchen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (BŘEZINA, *M.* **2**, 494; **8**, 122; LEHMANN, *A.* **287**, 46; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 773). F: 173° (W., *M.* **8**, 121), 175,5° (C., EI.; EI., SH.), 176—177° (unkorr.) (W., *M.* **2**, 494). Kp: oberhalb 400° (geringe Zers.) (W., *M.* **2**, 494). Sublimierbar (W., *M.* **2**, 493). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Äther, Benzol und Chloroform, leicht in heißem Alkohol (W., *M.* **2**, 493). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in essigsaurer Lösung Kyklothraustinsäure (s. u.), Chinaldinsäure, 6-Oxy-isocinchomeronsäure und Anthranilsäure, in alkal. Lösung Isocinchomeronsäure, Anthranilsäure und Pyridanthrilsäure (S. 294) (W., STRACHE, *M.* 7, 283, 304, 306). Bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure bei 180—190° entstehen je nach ihrem Anhydridgehalt eine Monosulfonsäure (Syst. No. 3707) oder zwei Disulfonsäuren (Syst. No. 3707) unbekannter Konstitution (W., GLÄSER, *M.* 7, 309, 330; vgl. W., *M.* **2**, 503). — $C_{18}H_{12}N_2 + HCl$. *B.* Beim Erhitzen von $C_{18}H_{12}N_2 + 2HCl + 4H_2O$ auf 100° (W., *M.* **2**, 497; EI., SH.). Nadeln. — $C_{18}H_{12}N_2 + 2HCl + 4H_2O$. Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser) (W., *M.* **2**, 497; C., EI.; EI., SH.). — $C_{18}H_{12}N_2 + H_2SO_4 + H_2O$. Krystallpulver. Schmeckt pfefferartig beißend; färbt sich beim Erwärmen gelb und wird durch Wasser hydrolytisch gespalten (W., *M.* **2**, 496; C., EI.; EI., SH.). — $C_{18}H_{12}N_2 + HCl + AuCl_3 + 2H_2O$. Hellgelbe Nadeln (W., *M.* **2**, 498). F: 248° (C., EI.; EI., SH.). — $C_{18}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Rötlichgelbe Nadeln (W., *M.* **2**, 498). F: 278° (C., EI.). Fast unlöslich in Wasser und Salzsäure (W.).

„**Kyklothraustinsäure**" $C_{17}H_{12}O_3N_2$, vielleicht N-[Chinolin-carboyl-(2)]-anthranilsäure (s. nebenstehende Formel) (WEIDEL, WILHELM, *M.* **8**, 199; vgl. EINHORN, SHERMAN, *A.* **287**, 49). *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Oxydation von Dichinolyl-(2.3') (s. o.) mit Permanganat in heißer Essigsäure (WEI., STRACHE, *M.* 7, 283). Beim Erhitzen von trockner Anthranilsäure mit Chinaldinsäure auf 180—190° (WEI., WI., *M.* **8**, 198). — Nadeln (aus Xylol). F: 252° (unkorr., Zers.) (WEI., ST.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Xylol, leicht in warmem Eisessig (WEI., ST.). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in essigsaurer Lösung Chinaldinsäure, 6-Oxy-isocinchomeronsäure und Anthranilsäure; bei tagelangem Kochen mit überschüssiger alkalischer Permanganat-Lösung entstehen Pyridanthrilsäure (S. 294), Anthranilsäure und Isocinchomeronsäure (WEI., ST., *M.* 7, 289). Gibt mit Essigsäureanhydrid ein Anhydrid (s. u.) (WEI., ST.). — $Ca(C_{17}H_{11}O_3N_2)_2 + 4H_2O$. Nadeln. Löslich in heißem Wasser (WEI., ST.). — $Ba(C_{17}H_{11}O_3N_2)_2 + aq$. Nadeln (WEI., ST.).

„**Kyklothraustinsäure-anhydrid**" $C_{17}H_{10}O_2N_2$. *B.* Beim Erwärmen von Kyklothraustinsäure mit Essigsäureanhydrid (WEIDEL, STRACHE, *M.* 7, 288). — Nadeln. F: 196° (unkorr.). Ziemlich leicht löslich in Benzol, Xylol und Chloroform. Wird beim Kochen mit konz. Kalilauge zersetzt.

„Pyridanthrilsäure" $C_{15}H_{10}O_7N_2$, vielleicht Pyridin-α.β.α'-tricarbonsäure-α'-[2-carboxy-anilid] (s. nebenstehende Formel) (WEIDEL, WILHELM, *M.* **8**, 200; vgl. a. EINHORN, SHERMAN, *A.* **287**, 49). *B.* Beim Kochen von Kyklothraustinsäure (S. 293) mit Permanganat in verd. Kalilauge (WEI., STRACHE, *M.* 7, 289). — Blättchen (aus sehr verd. Salpetersäure). F: 265° bis 266° (unkorr.; Zers.) (WEI., ST.). Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in heißer, sehr verdünnter Salpetersäure (WEI., ST.). Gibt bei tagelangem Kochen mit alkal. Permanganat-Lösung Isocinchomeronsäure und Anthranilsäure (WEI., ST.).

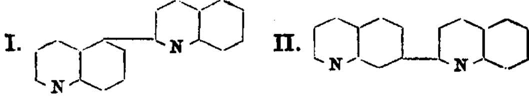
Dichinolyl-(2.3')-mono-hydroxymethylat $C_{19}H_{16}ON_2 = NC_9H_6 \cdot C_9H_6N(CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erwärmen von Dichinolyl-(2.3') (S. 293) mit Methyljodid (WEIDEL, *M.* **2**, 499; EINHORN, SHERMAN, *A.* **287**, 44; ROSER, *B.* **17**, 2769). Das Sulfat bildet sich beim Erhitzen von Dichinolyl-(2.3') mit Methanol und Schwefelsäure auf 180° (OSTERMAYER, *B.* **18**, 334). — Jodid $C_{19}H_{15}N_2 \cdot I$. Prismen (aus verd. Alkohol) (EI., SH.), gelbe Krystalle (aus Wasser) (R.). Bräunt sich bei 200° und schmilzt bei 286° (Zers.) (W.; EI., SH.). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, schwer in Äther, Chloroform und Eisessig, löslich in heißem Alkohol (W.). — Sulfat $C_{19}H_{15}N_2 \cdot O \cdot SO_3H$. Gibt mit Alkalilaugen eine gelbe Färbung (O.).

Dichinolyl-(2.3')-mono-hydroxyäthylat $C_{20}H_{18}ON_2 = NC_9H_6 \cdot C_9H_6N(C_2H_5) \cdot OH$. — Jodid $C_{20}H_{17}N_2 \cdot I$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Dichinolyl-(2.3') mit überschüssigem Äthyljodid im Rohr im Wasserbad (ROSER, *B.* **17**, 2769). Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser.

6. ***Dichinolyl-(2.6')*** $C_{18}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2-[4-Amino-phenyl]-chinolin (Bd. XXII, S. 466) beim Einleiten von Sauerstoff in ein auf 175—180° erhitztes Gemisch von Chinolin-hydrochlorid und Anilin in Gegenwart von Platinasbest (WEIDEL, *M.* **8**, 123, 139). Beim Erhitzen von 2-[4-Amino-phenyl]-chinolin mit Glycerin, Schwefelsäure und Nitrobenzol auf 180° (W., *M.* **8**, 140). — Tafeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (BŘEZINA; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 773). F: 144° (unkorr.). Unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Xylol, löslich in Äther. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 160—180° eine Monosulfonsäure (Syst. No. 3707). — $C_{18}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbliches Krystallpulver. Fast unlöslich.

Dichinolyl-(2.6')-mono-hydroxymethylat $C_{19}H_{16}ON_2 = NC_9H_6 \cdot C_9H_6N(CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_{19}H_{15}N_2 \cdot I + H_2O$. *B.* Aus Dichinolyl-(2.6') und überschüssigem Methyljodid im Rohr bei 120° (WEIDEL, *M.* **8**, 142). Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 231—232° (Zers.). Schwer löslich in siedendem Wasser.

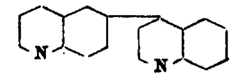
7. ***Dichinolyl-(2.5' oder 2.7') vom Schmelzpunkt 159°*** $C_{18}H_{12}N_2$, Formel I oder II. *B.* Neben der isomeren Verbindung vom Schmelzpunkt 115° (s. u.) beim Erhitzen von 2-[3-Amino-phenyl]-chinolin (Bd. XXII, S. 465) mit Glycerin und Schwefelsäure unter Zusatz von 2-Nitro-phenol (v. MILLER, KINKELIN, *B.* **18**, 1911). — Tafeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (HAUSHOFER; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 775). F: 159°. Zersetzt sich beim Destillieren. Schwer löslich in Äther, ziemlich schwer in Alkohol und Benzol. — $C_{18}H_{12}N_2 + 2HCl + 2H_2O$. Blättchen (aus verdünnter alkoholischer Salzsäure). Leicht löslich in Wasser. — $C_{18}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in heißer Salzsäure. — Pikrat $C_{18}H_{12}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Krystallpulver. F: 240°. Schwer löslich in Alkohol.



Hydroxymethylat $C_{19}H_{16}ON_2 = NC_9H_6 \cdot C_9H_6N(CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_{19}H_{15}N_2 \cdot I$. *B.* Beim Erwärmen der vorhergehenden Verbindung mit Methyljodid in Methanol (v. MILLER, KINKELIN, *B.* **18**, 1912). Goldgelbe Nadeln (aus Methanol). F: 263°.

8. ***Dichinolyl-(2.5' oder 2.7') vom Schmelzpunkt 115°*** $C_{18}H_{12}N_2$, Formel I oder II (s. o.). — *B.* s. bei der isomeren Verbindung vom Schmelzpunkt 159° (s. o.). — Gelbe Krystalle (aus Äther + Petroläther). Triklin pinakoidal (HAUSHOFER; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 775). F: 115° (v. MILLER, KINKELIN, *B.* **18**, 1913). Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in Äther, schwer in Petroläther. — $C_{18}H_{12}N_2 + 2HCl + 3H_2O$. Tafeln (aus alkoh. Salzsäure). Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{18}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystallinisches Pulver.

9. ***Dichinolyl-(4.6')*** $C_{18}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen von 4-[4-Amino-phenyl]-chinolin (Bd. XXII, S. 467) mit Glycerin und konz. Schwefelsäure unter Zusatz von Nitrobenzol auf 170—190° (KOENIGS, NEF, *B.* **20**, 632). — Krystalle (aus Benzol). F: 122°. Unzersetzt destillierbar. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in



Chloroform, Benzol und Essigester, sehr schwer in Äther. — Nitrat. Krystalle. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_{18}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (aus konz. Salzsäure). Unlöslich in Wasser. — Pikrat. Krystalle. F: 264°. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol.

10. ***Dichinolyl-(3.7′ oder 4.7′)*** $C_{18}H_{12}N_2$, Formel I oder II. *B.* Bei längerem Erhitzen von Chinolin mit Benzoylchlorid im Rohr auf 240—250° (JAPP, GRAHAM, *Soc.* **39**, 174). Beim Durchleiten von Chinolin durch ein schwach rot glühendes Eisenrohr (ZIMMERMANN, MÜLLER, *B.* **17**, 1965). Aus Chinolin-sulfonsäure-(8) (Bd. XXII, S. 399) bei der trocknen Destillation, in geringerer Menge bei der trocknen Destillation von Chinolin-sulfonsäure-(6) und Chinolin-sulfonsäure-(7) (O. FISCHER, VAN LOO, *B.* **17**, 1899). Bei der Destillation von Cinchoninsäure (Bd. XXII, S. 74) mit Calciumoxyd, neben Chinolin (KOENIGS, *B.* **12**, 98; WEIDEL, *M.* **2**, 501). Entsteht auch bei der trocknen Destillation von chinaldinsaurem Calcium (Bd. XXII, S. 72) (BESTHORN, IBELE, *B.* **37**, 1243) oder bei der Destillation von 3-Isopropyl-chinaldinsäure (Bd. XXII, S. 94) mit Ätzkalk, neben Chinolin (SPADY, *B.* **18**, 3381). — Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). Monoklin prismatisch (v. LANG, *M.* **2**, 502; GRÜNLING, *Z. Kr.* **13**, 43; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 774). F: 191° (J., G.), 192,5° (unkorr.) (W.), 192° bis 193° (F., v. L., *B.* **17**, 1901). Sublimierbar (J., G.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, löslich in heißem Alkohol, Chloroform (J., G.) und Benzol (F., v. L., *B.* **17**, 1900). — Gibt bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in siedendem Eisessig Chinolin-carbonsäure-(7) (Bd. XXII, S. 81), mit Chromtrioxyd in verd. Schwefelsäure 5 (oder 4)-[Chinolyl-(7)]-pyridin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3651) (F., v. L., *B.* **17**, 1901; **19**, 2473). Liefert bei Einw. von Brom in Chloroform eine Additionsverbindung (s. u.) (F., v. L., *B.* **19**, 2472). Beim Erhitzen mit der 10-fachen Menge rauchender Schwefelsäure auf 180° entsteht eine Dichinolyl-(3.7′ oder 4.7′)-disulfonsäure-(x.x) (Syst. No. 3707) (F., v. L., *B.* **19**, 2473). — Die Salze werden durch Wasser hydrolysiert (J., G.). — $C_{18}H_{12}N_2 + 4Br$. Roter, krystallinischer Niederschlag (F., v. L., *B.* **19**, 2472). — $C_{18}H_{12}N_2 + H_2SO_4$. Gelbe Nadeln (F., v. L., *B.* **17**, 1901; Z., M.). — $C_{18}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelber, körniger Niederschlag (J., G.). — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Benzol). Schwer löslich (F., v. L., *B.* **17**, 1901).

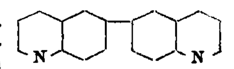
Hydroxyäthylat $C_{20}H_{18}ON_2 = NC_9H_6 \cdot C_9H_6N(C_2H_5) \cdot OH$. — **Jodid** $C_{20}H_{17}N_2 \cdot I$. *B.* Beim Erwärmen von Dichinolyl-(3.7′ oder 4.7′) mit überschüssigem Äthyljodid in Alkohol im Rohr auf 90—100° (O. FISCHER, VAN LOO, *B.* **19**, 2472). Rubinrote Krystalle. Sehr unbeständig. Zerfällt beim Kochen mit Wasser oder Alkohol in seine Komponenten.

11. ***Dichinolyl-(4.5′ oder 4.7′)*** $C_{18}H_{12}N_2$, Formel III oder IV. *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen von 4-[3-Amino-phenyl]-chinolin (Bd. XXII, S. 466) mit Glycerin und konz. Schwefelsäure unter Zusatz von Nitrobenzol auf 170—190° (KOENIGS, NEF, *B.* **20**, 634). — Tafeln (aus Benzol). F: 116—117°. Destilliert unzersetzt. Äußerst leicht löslich in Alkohol, leicht in Chloroform, Benzol und Petroläther, sehr schwer in Äther. — Sulfat. Zerfließliche Körner. — Nitrat. Warzen. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, sehr schwer in Alkohol. — $C_{18}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus konz. Salzsäure). Unlöslich in heißem Wasser. — Pikrat. Flocken. F: 248°. Sehr schwer löslich in heißem Alkohol.

12. ***Dichinolyl-(5.5′)*** $C_{18}H_{12}N_2$, Formel V.

3.6.8.3′.6′.8′-Hexabrom-dichinolyl-(5.5′) (?) $C_{18}H_6N_2Br_6$, Formel VI. *B.* Bei 5-stdg. Kochen von 3.6.8-Tribrom-chinolin (Bd. XX, S. 369) mit 1 Mol Salpetersäure und viel überschüssigem Schwefelsäuremonohydrat (CLAUS, CAROSELLI, *J. pr.* [2] **51**, 487). Beim Kochen von 3.6.8-Tribrom-5-nitro-chinolin (Bd. XX, S. 378) mit Schwefelsäure (CL., CA.). — Nädelchen (aus Chloroform). F: 239°. Sublimierbar. Leicht löslich in heißem Chloroform, löslich in heißem Eisessig; unlöslich in Alkalien und Salzsäure.

13. ***Dichinolyl-(6.6′)*** $C_{18}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem, vorsichtigem Kochen von Benzidinsulfat oder Benzidinhydrochlorid mit Glycerin und konz. Schwefelsäure unter Zusatz von



Nitrobenzol (ROSER, *B.* **17**, 1817; O. W. FISCHER, *M.* **5**, 418) oder besser von 2- oder 4-Nitrophenol (OSTERMAYER, HENRICHSEN, *B.* **17**, 2445). Entsteht in geringer Menge neben Benzidin beim Erwärmen von Azobenzol mit Glycerin und konz. Schwefelsäure (CLAUS, STEGELITZ, *B.* **17**, 2380). Beim Erhitzen von 6-Jod-chinolin mit Kupfer auf ca. 220° (ULLMANN, GILLI, *A.* **332**, 80). — Blättchen (aus Alkohol oder Benzol-Ligroin) oder Nadeln (aus verd. Alkohol). Monoklin prismatisch (BRAUNS, *B.* 17, 2768; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 774). F: 176—177° (O., H.), 178° (unkorr.) (R.; CL., ST.), 181° (U., G.). Destilliert unzersetzt (R.; vgl. dagegen F.). Unlöslich in Wasser (F.), löslich in Äther und Alkohol, leicht löslich in Benzol (R., *B.* **17**, 1818). Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert blau (R., *B.* **17**, 1818). — Beim Behandeln mit Brom in Salzsäure (R., *B.* **17**, 1818) oder Alkohol (O., H., *B.* **17**, 2448) entstehen Bromadditionsprodukte (s. u.), die beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 180—200° x-Brom-dichinolyl-(6.6') (s. u.) geben (O., H.). Einw. von rauchender Salpetersäure: CL., ST.; vgl. R., *B.* **17**, 1818. Liefert beim Erhitzen mit krystallisierter rauchender Schwefelsäure im Rohr auf 190° Dichinolyl-(6.6')-disulfonsäure-(x.x) (Syst. No. 3707) (R., *B.* **17**, 1818). — $C_{18}H_{12}N_2 + 2Br$. Orangegelber Niederschlag (O., H.). — $C_{18}H_{12}N_2 + 4Br$. Hellgelber Niederschlag (O., H.; R., *B.* **17**, 1818). — $C_{18}H_{12}N_2 + HCl$. Nadeln (F.). — $C_{18}H_{12}N_2 + 2HCl + 4H_2O$. Nadeln (F.). — $C_{18}H_{12}N_2 + H_2SO_4 + 3H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Bräunt sich an der Luft (F.). Gibt das Krystallwasser erst bei 150° ab. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_{18}H_{12}N_2 + 2H_2SO_4$. Nadeln. Bräunt sich an der Luft und wird durch Wasser zersetzt (F.). — $C_{18}H_{12}N_2 + H_2Cr_2O_7$. Rötlichgelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). Fast unlöslich in Wasser (F.). — Nitrat. Nadeln. Schwer löslich (R., *B.* **17**, 1818; O., H.). — $C_{18}H_{12}N_2 + HCl + AuCl_3 + 2H_2O$. Nadeln. Schwer löslich (O., H.). — $C_{18}H_{12}N_2 + 2HCl + SnCl_4$. Nadeln. Färbt sich an der Luft bräunlich (O., H.). — $C_{18}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle. Fast unlöslich in Wasser und Salzsäure (F.). — Pikrat $C_{18}H_{12}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe, mikroskopische Prismen. Zersetzt sich oberhalb 260° (F.). Kaum löslich in Wasser und Alkohol.

Dichinolyl-(6.6')-mono-hydroxymethylat $C_{19}H_{16}ON_2 = NC_9H_6 \cdot C_9H_6N(CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_{19}H_{15}N_2 \cdot I$. *B.* Aus Dichinolyl-(6.6') und Methyljodid in Methanol (O. W. FISCHER, *M.* **5**, 422). — Krystalle (aus sehr verd. Methanol).

Dichinolyl-(6.6')-bis-hydroxymethylat $C_{20}H_{20}O_2N_2 = (HO)(CH_3)NC_9H_6 \cdot C_9H_6N(CH_3) \cdot OH$. *B.* Das Dijodid entsteht beim Erhitzen von Dichinolyl-(6.6') mit überschüssigem Methyljodid im Rohr auf ca. 100° (ROSER, *B.* **17**, 1819; O. W. FISCHER, *M.* **5**, 422; OSTERMAYER, HENRICHSEN, *B.* **17**, 2447). Das Dichlorid entsteht bei längerem Erhitzen von Dichinolyl-(6.6') mit wäßrig-methylalkoholischer Salzsäure auf 170—180° (O., *B.* **18**, 597), das Disulfat bei längerem Erhitzen mit Schwefelsäure und Methanol auf 180° (O., H.). — Dichlorid $C_{20}H_{18}N_2Cl_2 + 6H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 260°, ohne zu schmelzen (O.). Leicht löslich in heißem Alkohol. Verliert an der Luft einen Teil des Krystallwassers und färbt sich dabei gelb. Alkalien färben die wäßr. Lösung blutrot. — $C_{20}H_{18}N_2Cl_2 + 2ClI$. Gelbliche Nadeln (aus sehr verd. Salzsäure). F: 238° (O.). — Dijodid $C_{20}H_{18}N_2I_2$. Gelbe Krystalle. Schmilzt oberhalb 290° (F.). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol (R.). — Disulfat $C_{20}H_{18}N_2(O \cdot SO_3H)_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol) von bitterem Geschmack (O., H.). Färbt sich am Licht gelb. Die wäßr. Lösung zeigt blauviolette Fluorescenz. Gibt mit Alkalien eine blutrote Färbung.

Dichinolyl-(6.6')-bis-hydroxyäthylat $C_{22}H_{24}O_2N_2 = (HO)(C_2H_5)NC_9H_6 \cdot C_9H_6N(C_2H_5) \cdot OH$. — Dijodid $C_{22}H_{22}N_2I_2$. *B.* Beim Erwärmen von Dichinolyl-(6.6') mit Äthyljodid in Alkohol auf 100° (ROSER, *B.* **17**, 1819). Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Aufschäumen bei 270°.

x-Brom-dichinolyl-(6.6') $C_{18}H_{11}N_2Br = NC_9H_5Br \cdot C_9H_6N$. *B.* Beim Erhitzen der Bromadditionsprodukte von Dichinolyl-(6.6') (s. o.) mit Salzsäure im Rohr auf 180—200° (OSTERMAYER, HENRICHSEN, *B.* **17**, 2448). — Nadeln. F: 150—155°. Leicht löslich in Alkohol.

14. ***Dichinolyl-(6.8')*** $C_{18}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Diphenylin-hydrochlorid (Bd. XIII, S. 211) mit Glycerin und konz. Schwefelsäure unter Zusatz von Nitrobenzol (O. W. FISCHER, *M.* **6**, 548; vgl. OSTERMAYER, HENRICHSEN, *B.* **17**, 2450). — Blättchen (aus Alkohol). F: 148° (unkorr.) (F.). Fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther, leicht in heißem Alkohol und Benzol (F.). — Das Hydrochlorid gibt bei Behandlung mit Bromwasser ein Additionsprodukt (s. u.), beim Erhitzen mit mehr als 6 Mol Brom und etwas Wasser im Rohr x.x-Dibrom-dichinolyl-(6.8') (F.). Bei längerem Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure im Rohr auf 170—200° entsteht eine Dichinolyl-(6.8')-disulfonsäure-(x.x) (Syst. No. 3707) (F.). — Salze: F. — $C_{18}H_{12}N_2 + 4Br$. Orangegelbe Krystalle. Beim Kochen mit Wasser wird Brom abgespalten. — $C_{18}H_{12}N_2 + 2HCl$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $C_{18}H_{12}N_2 + H_2SO_4$. Blättchen von brennend scharfem Geschmack. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in

Alkohol. — $C_{18}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Rötlichgelber, krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 268° (unkorr.; Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

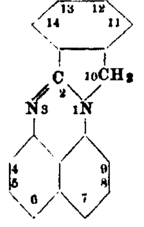
Dichinolyl-(6.8')-mono-hydroxymethylat $C_{19}H_{16}ON_2 = NC_9H_6 \cdot C_9H_6N(CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_{19}H_{15}N_2 \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von Dichinolyl-(6.8') mit überschüssigem Methyljodid in Methanol auf 100° (O. W. FISCHER, *M.* **6**, 552). Hellgelbe Nadeln (aus sehr verdünntem, schwefligsäurehaltigem Alkohol). Erweicht bei 83° und schmilzt bei 126° (unkorr.). Unlöslich in Alkohol.

x.x-Dibrom-dichinolyl-(6.8') $C_{18}H_{10}N_2Br_2$. *B.* Beim Erhitzen von Dichinolyl-(6.8') mit ca. 6 Mol Brom und etwas Wasser im Rohr (O. W. FISCHER, *M.* **6**, 553). — Hellgelb. Schmilzt nicht bis 280°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Eisessig.

15. ***Dichinolyl-(8.8')*** $C_{18}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Kochen von 2.2'-Diamino-diphenyl (Bd. XIII, S. 210) mit Glycerin und konz. Schwefelsäure unter Zusatz von Arsensäure (v. NIEMENTOWSKI, SEIFERT, *B.* **38**, 762). Neben anderen Verbindungen bei der Destillation von Dichinolyl-(8.8')-dicarbonsäure-(5.5') (Syst. No. 3678) unter vermindertem Druck (v. JAKUBOWSKI, v. N., *B.* **42**, 634, 645). — Blättchen oder Täfelchen (aus Alkohol oder Aceton). F: 202° (v. J., v. N.), 205—207° (v. N., S.). Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol, Aceton und Benzol, fast unlöslich in Wasser, Benzin und Äther (v. N., S.). — Gibt beim Erhitzen mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf 160° kein Jodmethylat, sondern das Hydrojodid des Dichinolyls-(8.8') (v. N., S.). — Salze: v. N., S. — $C_{18}H_{12}N_2 + 2HCl$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $C_{18}H_{12}N_2 + 2HBr$. Krystalle. — $C_{18}H_{12}N_2 + 2HI$. Blättchen und Spieße (aus Wasser). F: ca. 250°. Sehr schwer löslich in Alkohol. — $C_{18}H_{12}N_2 + H_2SO_4 + H_2O$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{18}H_{12}N_2 + 2HNO_3$. Tafeln. Rötet sich bei 210—230° und schmilzt unter Aufschäumen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{18}H_{12}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 285° (Zers.). — $C_{18}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Bräunlichgelber Niederschlag. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

16. ***Diisochinolyl-(x.x')*** $C_{18}H_{12}N_2 = NC_9H_6 \cdot C_9H_6N$. *B.* Neben Isochinolin beim Durchleiten von Benzal-äthylamin (Bd. VII, S. 213) durch ein dunkelrot glühendes Rohr (A. PICTET, POPOVICI, *B.* **25**, 735). — Nicht flüchtig mit Wasserdampf. — $C_{18}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbes Krystallpulver. F: ca. 177°.

17. ***1(CH₂).2-Benzylen-perimidin, Phthaloperin*** $C_{18}H_{12}N_2$. Zur Bezeichnung „Phthaloperin" und Bezifferung der davon abgeleiteten Namen nach der nebenstehenden Formel vgl. SACHS, *A.* **365**, 76, 77.



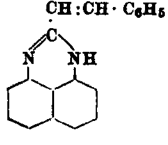
2. Stammkerne $C_{19}H_{14}N_2$.

1. ***2.5(bezw. 2.6)-Diphenyl-benzimidazol*** $C_{19}H_{14}N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Beim Behandeln von 3-Nitro-4-benzamino-diphenyl (Bd. XII, S. 1321) mit Zinn und Eisessig

I. $C_6H_5 \cdot C_6H_3 <^{N}_{NH}> C \cdot C_6H_5$ II. $C_6H_5 \cdot C_6H_3 <^{NH}_{N}> C \cdot C_6H_5$

(HÜBNER, *A.* **209**, 347). — Blätter (aus Alkohol). F: 197—198°. Spurenweise löslich in siedendem Wasser, ziemlich leicht löslich in kochendem Alkohol, leicht in kochendem Eisessig. Die Salze lösen sich sehr schwer in Wasser, leichter in Alkohol. — $C_{19}H_{14}N_2 + HCl$. Nadeln. — $2C_{19}H_{14}N_2 + H_2SO_4$. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser. — $C_{19}H_{14}N_2 + HNO_3$. Nadeln. — $2C_{19}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbliche Nadeln.

2. ***2-Styryl-perimidin*** $C_{19}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Naphthylendiamin-(1.8) und Zimtsäurechlorid unter Kühlung (SACHS, STEINER, *B.* **42**, 3677). — Dunkelrote Krystalle (aus Ligroin). F: 136°. Löslich in Alkohol, Methanol, Chloroform, Aceton, Äther und Benzol, schwer in Ligroin. — Hydrochlorid. Dunkelrote Prismen. Zersetzt sich von 230° an.



3. *[Chinolyl-(2)]-[1.4-dihydro-chinolyliden-(4)]-methan* bezw. *[1.2-Dihydro-chinolyliden-(2)]-[chinolyl-(4)]-methan* $C_{19}H_{14}N_2$, Formel I bezw. II.

[1-Äthyl-chinolin-(2)]-[1-äthyl-chinolin-(4)]-methincyaninhydroxyd, Diäthylisocyaninhydroxyd, Base des Äthylrots $C_{23}H_{24}ON_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. König, *J. pr.* [2] **73**, 102; Kaufmann, Vonderwahl, *B.* **45** [1912], 1406. — *B.* Das Jodid entsteht bei der Kondensation von 1 Mol Chinaldin-jodäthylat mit 2 Mol Chinolin-jodäthylat in wäßriger oder alkoholischer Lösung in Gegenwart von Kalilauge (Spalteholz, *B.* **16**, 1851; Hoogewerff, van Dorp, *R.* **3**, 345; Oechsner de Coninck, *R.* **4**, 60; Miethe, Book, *B.* **37**, 2010; Book, *B.* **38**, 3804; M., Traube, D. R. P. 142926; Winther, Zusammenstellung der Patente auf dem Gebiet der organischen Chemie, Bd. I, S. 1364; Kö., *J. pr.* [2] **73**, 102). — Bei der Oxydation des Chlorids mit alkal. Kaliumferricyanid-Lösung entsteht N-Äthyl-α-chinolon (Bd. XXI, S. 306) (Vongerichten, Höfchen, *B.* **41**, 3061). Das Jodid liefert bei wiederholtem Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100° das Dijodid des {[1-Äthyl-chinolin-(2)]-[1-äthyl-chinolin-(4)]-methincyaninhydroxyd}-hydroxymethylats (s. u.) (Vong., Hö.). — Jodid $C_{23}H_{23}N_2\cdot I$, Äthylrot. Hygroskopische, metallisch grünglänzende Nadeln mit $1\,C_2H_6O$ (aus Alkohol) (Kau., Vond., *B.* **45**, 1412; vgl. Hoo., v. D., *R.* **3**, 348; M., B.). F: 150—152° (Zers.) (Hoo., v. D., *R.* **3**, 346). Löslich mit karmoisinroter Farbe in Alkohol und Aceton, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther und Schwefelkohlenstoff; die Lösungen werden durch Säure entfärbt (Sp., *B.* **16**, 1849). Lichtabsorption in wäßriger und alkoholischer Lösung: M., B.; M., *Ch. I.* **26**, 54; Kau., Vond., *B.* **45**, 1412. Umschlagsgebiet von Äthylrot als Indicator: p_H: 2,9—4,0 (I. M. Kolthoff, Säure-Basen-Indicatoren [Berlin 1932], S. 149). Verwendung als Sensibilisator in der Photographie: M., *Ch. I.* **26**, 54; M., B.; vgl. *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 923; Eder, Lüppo-Cramer, Sensibilisierung und Desensibilisierung [Halle 1932], S. 19, 213. — Perjodid $C_{23}H_{23}N_2\cdot I+2I$ (vgl. König, *J. pr.* [2] **73**, 103). *B.* Aus Äthylrot und Jod in warmem Alkohol (M., B., *B.* **37**, 2018). Braune Nadeln oder olivgrüne Krystalle (aus Alkohol + Aceton). Leicht löslich in Aceton mit roter Farbe, schwer in Wasser und Alkohol (M., B.). Bei der Einw. von alkoh. Kalilauge wird Äthylrot zurückgebildet (M., B.). Die Lösung in verd. Salzsäure ist farblos; gibt mit Stärkekleister keine Blaufärbung (M., B.). — Nitrat $C_{23}H_{23}N_2\cdot NO_3$. *B.* Bei der Einw. von Silbernitrat auf Äthylrot in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad (M., B., *B.* **37**, 2021). Dunkelgrüne Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (M., B.). Verwendung als Sensibilisator: M., B.; Eder, Lüppo-Cramer, S. 21.

{[1-Äthyl-chinolin-(2)]-[1-äthyl-chinolin-(4)]-methincyaninhydroxyd}-hydroxymethylat $C_{24}H_{28}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{24}H_{26}N_2I_2$. *B.* Durch wiederholtes Erhitzen von Äthylrot mit Methyljodid im Rohr auf 100° (Vongerichten, Höfchen, *B.* **41**, 3058). Braune Nadeln. F: ca. 230°. Spaltet beim Lösen in Alkohol Methyljodid ab.

[1-Äthyl-chinolin-(2)]-[1-äthyl-6-chlor-chinolin-(4)]-methincyaninhydroxyd, Diäthylchlorisocyaninhydroxyd $C_{23}H_{23}ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{23}H_{22}ClN_2\cdot I$. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. Kaufmann, Vonderwahl, *B.* **45** [1912], 1406. *B.* Aus 2 Mol 6-Chlor-chinolin-jodäthylat und 1 Mol Chinaldin-jodäthylat in Gegenwart von Kalilauge (Vongerichten, Höfchen, *B.* **41**, 3057). Metallisch grünglänzende Krystalle (aus Chloroform) oder dunkelbraunviolette Nadeln.

4. *[Chinolyl-(4)]-[1.4-dihydro-chinolyliden-(4)]-methan* $C_{19}H_{14}N_2$, Formel III.

Bis-[1-methyl-chinolin-(4)]-methincyaninhydroxyd, Dimethylcyaninhydroxyd $C_{21}H_{20}ON_2$, Formel IV. Zur Konstitution vgl. König, *J. pr.* [2] **73**, 102; Kaufmann, Vonderwahl, *B.* **45** [1912], 1406; Mills, Wishart, *Soc.* **117** [1920], 584. — *B.* Das Jodid entsteht beim Kochen von 1 Mol Lepidin-jodmethylat mit 2 Mol Chinolin-jodmethylat in wäßr. Lösung in Gegenwart von Kalilauge (Hoogewerff, van Dorp, *R.* **2**, 318). — Chlorid $C_{21}H_{19}N_2\cdot Cl$. *B.* Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung des Jodids mit Silberchlorid auf dem Wasserbad (Hoo., v. D., *R.* **2**, 320). Sehr hygroskopische, grüne Masse. Schmilzt unter Zersetzung gegen 300° (Hoo., v. D., *R.* **3**, 338). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther; leichter löslich in Wasser als das Jodid (Hoo., v. D., *R.* **3**, 338). — Jodid $C_{21}H_{19}N_2\cdot I$. Grüne

Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 291° (Hoo., v. D., *R.* **2**, 319). Unlöslich in Äther und Benzol, schwer löslich in Aceton und Chloroform; schwer löslich in Wasser mit blauroter Farbe, die beim Durchleiten von Kohlendioxyd verschwindet, nach Erwärmen oder Versetzen mit Alkohol wieder auftritt; schwer löslich in heißem Alkohol; diese Lösung ist im auffallenden Licht blau, im durchfallenden Licht violett; leichter löslich in verd. Alkohol; löslich in Säuren mit blaßgelber Farbe; krystallisiert aus einer ammoniakalischenLösung unverändert aus (Hoo., v. D., *R.* **2**, 319). — $C_{21}H_{19}N_2\cdot Cl+HCl+PtCl_4$ (bei 100—110°). Gelb. Enthält an der Luft getrocknet $^1/_2$ H_2O (Hoo., v. D., *R.* **3**, 340).

Bis-[1-äthyl-chinolin-(4)]-methincyaninhydroxyd, Diäthylcyaninhydroxyd $C_{23}H_{24}ON_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. König, *J. pr.* [2] **73**, 102; Kaufmann, Vonderwahl, *B.* **45** [1912], 1406; Mills, Wishart, *Soc.* **117** [1920], 584. — *B.* Das Bromid bezw. das Jodid entsteht analog dem Dimethylcyaninjodid aus den entsprechenden Lepidin- und Chinolin-halogenäthylaten in wäßriger oder alkoholischer Lösung (Hoogewerff, van Dorp, *R.* **2**, 321; **3**, 340; Miethe, Book, *B.* **37**, 2821). — Verwendung der Salze als Sensibilisatoren in der Photographie: M., B.; Eder, Lüppo-Cramer, Sensibilisierung und Desensibilisierung [Halle 1932], S. 18, 214. — Bromid $C_{23}H_{23}N_2\cdot Br$ (bei 100—110°). Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bis 290°; die blaue alkoh. Lösung ist unbeständig am Licht und an der Luft; wird durch Säuren entfärbt (Hoo., v. D., *R.* **3**, 340). — Jodid $C_{23}H_{23}N_2\cdot I$. Grüne Prismen (aus Chloroform + Äther). F: 271—273° (Hoo., v. D., *R.* **2**, 322). Schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser (M., B.). — Perjodid $C_{23}H_{23}N_2\cdot I+2I$ (bei 100°) (vgl. König, *J. pr.* [2] **73**, 103). *B.* Aus Diäthylcyaninjodid und Jod in heißer alkoholischer Lösung (M., B.). Olivgrüne Krystalle (aus Aceton + Alkohol). Leicht löslich in Aceton, sehr schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser (M., B.). — Nitrat. Grüne Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (M., B.).

Bis-[1-isoamyl-chinolin-(4)]-methincyaninhydroxyd, Diisoamylcyaninhydroxyd, Base des Cyanins $C_{29}H_{36}ON_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. König, *J. pr.* [2] **73**, 102; Kaufmann, Vonderwahl, *B.* **45** [1912], 1406; Mills, Wishart, *Soc.* **117** [1920], 584. — *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 1 Tl. Lepidin-jodisoamylat mit 2 Tln. Chinolin-jodisoamylat in wäßrig-alkoholischer Kalilauge auf dem Wasserbad (Hoogewerff, van Dorp, *R.* **3**, 352; vgl. Williams, *J.* **1860**, 735; **1863**, 429; Hofmann, *J.* **1862**, 351; Nadler, Merz, *J. pr.* [1] **100**, 129; *Z.* **1867**, 343; Hoo., v. D., *R.* **2**, 29, 42, 324). — Verhalten von Cyanin gegen Ozon: Schönbein, *Z.* **1865**, 733. — Jodid $C_{29}H_{35}N_2\cdot I$, Cyanin, Chinolinblau. Metallisch grünglänzende Prismen (aus 80%-igem Alkohol) mit $1^1/_2H_2O$ (Na., M.; Hoo., v. D., *R.* **3**, 357). Monoklin prismatisch (Arzruni, *R.* **3**, 354; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 761). Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure oder bei kurzem Erhitzen auf 100—110° und ist dann sehr hygroskopisch; die Hygroskopizität verschwindet bei längerem Erhitzen (Hoo., v. D., *R.* **3**, 357). Schmilzt (wasserhaltig und wasserfrei) bei raschem Erhitzen bei ca. 100°; zersetzt sich langsam oberhalb 150° (Hoo., v. D., *R.* **3**, 357; Na., M.). Fast unlöslich in Wasser und Äther (Na., M.), löslich in Chloroform, Aceton, Methanol und Amylalkohol (Hoo., v. D., *R.* **3**, 354), leicht löslich in warmem Alkohol mit dunkelblauer Farbe (Na., M.). Die Lösung in Salzsäure ist farblos (Na., M.). Einfluß niederer Temperaturen auf alkalische und saure Lösungen des Cyanins: Schö.; Nichols, Merritt, *C.* **1904** I, 1426. Empfindlichkeit als Indicator: Schö.; Nernst, *B.* **42**, 3178; Handa, *B.* **42**, 3180. Ist infolge der Unbeständigkeit der alkal. Lösung als Indicator nicht zu empfehlen (I. M. Kolthoff, Säure-Basen-Indicatoren [Berlin 1932], S. 162). Lichtabsorption in alkoh. Lösung: Miethe, *Ch. I.* **26**, 54. Wurde von Vogel (*B.* **8**, 1635) zur Herstellung von panchromatischen Platten verwendet (vgl. dazu Eder, Lüppo-Cramer, Sensibilisierung und Desensibilisierung [Halle 1932], S. 16, 44; Mie.). — Perjodid $C_{29}H_{35}N_2\cdot I+2I$. Dunkelgrüne Nadeln (aus Alkohol + Aceton). F: 187—189° (Hoo., v. D., *R.* **3**, 361). Sehr leicht löslich in Aceton, sehr schwer in Alkohol.

5. ***[Chinolyl-(2)]-[isochinolyl-(1)]-methan (?), 1-Chinaldyl-isochinolin (?)*** $C_{19}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. Diese Konstitution kommt vielleicht der Verbindung $C_{19}H_{14}N_2$ zu, die bei Isochinolinrot (Syst. No. 3521) abgehandelt ist.

6. ***4-Methyl-dichinolyl-(2.6'), „Flavochinolin“*** $C_{19}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Flavanilin (Bd. XXII, S. 469) mit Nitrobenzol, Glycerin und konz. Schwefelsäure (O. Fischer, *B.* **19**, 1036). — Krystalle (aus Alkohol). F: 138°. Flüchtig mit Wasserdampf. — Die stark verdünnten Lösungen der Salze fluorescieren blau.

Hydroxymethylat $C_{20}H_{18}ON_2 = C_{19}H_{14}N_2[(CH_3)(OH)]$. — Jodid $C_{19}H_{17}N_2 \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von Flavochinolin mit Methyljodid in methylalkoholischer Lösung unter Druck auf 100° (F., *B.* **19**, 1037). Blaßgelbe Nadeln (aus Wasser, verd. Alkohol oder Methanol). Leicht löslich in Wasser.

7. ***5-Methyl-dichinolyl-(8.8')*** $C_{19}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Destillation von 5'-Methyl-dichinolyl-(8.8')-carbonsäure-(5) (Syst. No. 3654) unter vermindertem Druck (JAKUBOWSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* **42**, 644). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 211,5° bis 212°. Sehr leicht löslich in kaltem Chloroform, leicht in heißem Alkohol und Aceton, schwer in Wasser und Äther. — Wird in verd. Schwefelsäure durch Chromtrioxyd zu Dichinolyl-(8.8')-carbonsäure-(5) oxydiert. — $C_{19}H_{14}N_2 + 2HCl + 5H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. Spaltet leicht Salzsäure ab. — $C_{19}H_{14}N_2 + H_2SO_4 + 3H_2O$. Blaßgelbe Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{19}H_{14}N_2 + 2HNO_3 + 3H_2O$. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{19}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Krystalle.

3. Stammkerne $C_{20}H_{16}N_2$.

1. ***2.4-Distyryl-pyrimidin*** $C_{20}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.4-Dimethyl-pyrimidin mit Benzaldehyd und Zinkchlorid auf 150° (GABRIEL, COLMAN, *B.* **36**, 3384). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145—146°. — Hydrochlorid. Citronengelbe Prismen.

2. ***2.5-Distyryl-pyrazin*** $C_{20}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2-Methyl-5-styryl-pyrazin beim Erhitzen von 2.5-Dimethyl-pyrazin mit Benzaldehyd und etwas Zinkchlorid im Rohr auf 200° (FRANKE, *B.* **38**, 3724). — Gelbe Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 219°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Unlöslich in Alkohol; die Lösung in Benzol + Ligroin fluoresciert. — Wird von Natrium + Alkohol nicht reduziert. — $C_{20}H_{16}N_2 + HCl$. Rote, zersetzliche Krystalle. — $C_{20}H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Rotgelbe Krystalle. F: 219°. — Pikrat. Sehr unbeständig. F: 165°.

3. ***2.3-Diphenyl-1.2-dihydro-chinoxalin*** $C_{20}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von o-Phenylendiamin mit Benzoin im Rohr auf 170° (O. FISCHER, *B.* **24**, 720). Bei der Einw. von Zinnchlorür und heißer Salzsäure auf 2.3-Diphenyl-chinoxalin (HINSBERG, KÖNIG, *B.* **27**, 2181). — Dunkelgelbe Säulen mit grünem Reflex (aus Ligroin). F: 146° (unkorr.) (H., K.), 148—149° (F.). Leicht löslich in heißem Alkohol und in Benzol, schwerer in Äther, sehr schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser; die Lösungen in Äther und in Benzol fluorescieren gelbgrün (F.). — Ferrichlorid oxydiert zu 2.3-Diphenyl-chinoxalin (F.). — $C_{20}H_{16}N_2 + HCl + SnCl_2$. Blauschwarze Blättchen. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und heißer Salzsäure (H., K.).

1-Methyl-2.3-diphenyl-1.2-dihydro-chinoxalin $C_{21}H_{18}N_2 = C_6H_4\left<\begin{matrix}N{=\!=}C\cdot C_6H_5\\ N(CH_3)\cdot CH\cdot C_6H_5\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol N-Methyl-o-phenylendiamin mit 1 Mol Benzoin unter Druck auf 160—170° (O. FISCHER, BUSCH, *B.* **24**, 2682). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 133°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in Alkohol, sehr schwer in Ligroin; die Lösungen fluorescieren grüngelb. Schwache Base. Die alkoh. Lösung färbt sich auf Zusatz von Salzsäure tiefrot. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird bei mäßigem Verdünnen mit Wasser rot, bei stärkerem Verdünnen gelb.

1.2.3-Triphenyl-1.2-dihydro-chinoxalin $C_{26}H_{20}N_2 = C_6H_4\left<\begin{matrix}N{=\!=}C\cdot C_6H_5\\ N(C_6H_5)\cdot CH\cdot C_6H_5\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Erhitzen von N-Phenyl-o-phenylendiamin mit Benzoin in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre unter Druck auf 170—180° (KEHRMANN, MESSINGER, *B.* **24**, 1875). — Gelbe Krystalle mit grünem Reflex (aus Alkohol). F: 116—117° (K., M.). Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, leicht in Äther und Benzol; die Lösungen fluorescieren blaugrün (K., M.). Unlöslich in verd. Mineralsäuren (K., M.). Salzsäure färbt die alkoh. Lösung blutrot (K., M.; K., WOULFSON, *B.* **32**, 1043).

1-Nitroso-2.3-diphenyl-1.2-dihydro-chinoxalin $C_{20}H_{15}ON_3 = C_6H_4\left<\begin{matrix}N{=\!=}C\cdot C_6H_5\\ N(NO)\cdot CH\cdot C_6H_5\end{matrix}\right.$. *B.* Beim Eintragen von überschüssiger Natriumnitrit-Lösung in eine abgekühlte Lösung von 2.3-Diphenyl-1.2-dihydro-chinoxalin in Eisessig (HINSBERG, KÖNIG, *B.* **27**, 2182). — Nädelchen (aus Äther). F: 138°. Leicht löslich in Äther, ziemlich schwer in Alkohol und Eisessig, fast unlöslich in Ligroin.

4. *α-[Chinolyl-(2)]-β-[chinolyl-(6)]-äthan* $C_{20}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von α-[Chinolyl-(2)]-β-[chinolyl-(6)]-äthylen mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 150° (BULACH, *B.* **22**, 289). — Prismen (aus Wasser). F: 106,5°.

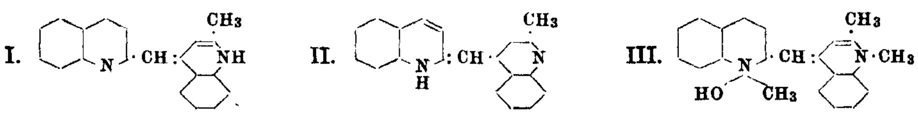
α.β-Dibrom-α-[chinolyl-(2)]-β-[chinolyl-(6)]-äthan $C_{20}H_{14}N_2Br_2 = NC_9H_6 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_9H_6N$. *B.* Aus α-[Chinolyl-(2)]-β-[chinolyl-(6)]-äthylen und Brom in Eisessig (BULACH, *B.* **22**, 288). — Nädelchen (aus Alkohol). Bräunt sich bei 280°; schmilzt nicht bei 300°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

5. *α-[Chinolyl-(2)]-β-[chinolyl-(7)]-äthan* $C_{20}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel.

α.β-Dibrom-α-[chinolyl-(2)]-β-[chinolyl-(7)]-äthan-hydroxymethylat $C_{21}H_{18}ON_2Br_2 = NC_9H_6 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C_9H_6N(CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_{21}H_{17}Br_2N_2 \cdot I$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf das Jodmethylat des α-[Chinolyl-(2)]-β-[chinolyl-(7)]-äthylens in Chloroform (WARTANIAN, *B.* **23**, 3651). Mikroskopische Spieße (aus Methanol). Schmilzt unter Zersetzung bei 210°.

6. *α.β-Di-[chinolyl-(6)]-äthan* $C_{20}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei gelindem Erwärmen einer Mischung aus 4.4'-Diamino-dibenzyl, Nitrophenol, Glycerin und konz. Schwefelsäure (COMEY, *B.* **23**, 1115). — Tafeln (aus Toluol). F: 124°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, kaltem Benzol und Toluol. — $C_{20}H_{16}N_2 + 2HCl + 4H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{20}H_{16}N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Hellgelber Niederschlag. — $C_{20}H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser.

7. *[Chinolyl-(2)]-[2-methyl-1.4-dihydro-chinolyliden-(4)]-methan* bezw. *[1.2-Dihydro-chinolyliden-(2)]-[2-methyl-chinolyl-(4)]-methan* $C_{20}H_{16}N_2$, Formel I bezw. II.



[1-Methyl-chinolin-(2)]-[1.2-dimethyl-chinolin-(4)]-methincyaninhydroxyd $C_{22}H_{22}ON_2$, Formel III, bezw. desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. MILLS, WISHART, *Soc.* **117** [1920], 579; M., POPE, *Photographic J.* **60** [1920], 185. — Salz der p-Toluolsulfonsäure $C_{22}H_{21}N_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von alkoh. Kalilauge auf das p-Toluolsulfonat des Chinaldin-hydroxymethylats (BAYER & Co., D. R. P. 170048; *C.* **1906** I, 1857; *Frdl.* **8**, 538). Stahlblaue Nadeln. Schwer löslich in Chloroform. Wirkt sensibilisierend.

[1-Äthyl-chinolin-(2)]-[1-äthyl-2-methyl-chinolin-(4)]-methincyaninhydroxyd $C_{24}H_{26}ON_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. KAUFMANN, VONDERWAHL, *B.* **45** [1912], 1406, 1414; MILLS, WISHART, *Soc.* **117** [1920], 579; M., POPE, *Photographic J.* **60** [1920], 185. — *B.* Das Jodid entsteht bei der Einw. von 2 Mol Kalilauge auf die heiße alkoholische Lösung von 3 Mol Chinaldin-jodäthylat (MIETHE, BOOK, *B.* **37**, 2016). Die entsprechenden Salze entstehen bei der Einw. von alkoh. Kalilauge auf die Salze des Chinaldin-hydroxyäthylats mit Äthylschwefelsäure (BAYER & Co., D.R.P. 158078; *C.* **1905** I, 486; *Frdl.* **7**, 327), Äthansulfonsäure, Benzolsulfonsäure oder p-Brom-toluolsulfonsäure (BAY. & Co., D.R.P. 170048; *C.* **1906** I, 1857; *Frdl.* **8**, 537). — Die Salze wirken sensibilisierend (M., BOOK; BAY. & Co., D.R.P. 158078, 170048). — Jodid $C_{24}H_{25}N_2 \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol). Lichtabsorption: M., BOOK. — Salz der Äthylschwefelsäure $C_{24}H_{25}N_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. Metallisch glänzende, dunkelrote Krystalle (aus Alkohol oder Chloroform + Äther). Unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin, löslich in Chloroform, Aceton, Alkohol und Wasser; die Lösung in verd. Säuren ist farblos (BAY. & Co., D.R.P. 158078). — Salz der Äthansulfonsäure $C_{24}H_{25}N_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_2H_5$. Bronzegrüne Nadeln (aus Alkohol + Äther). Schwer löslich in Alkohol und Chloroform mit violetter, in Wasser mit rötlicher Farbe (BAY. & Co., D.R.P. 170048). — Salz der Benzolsulfonsäure $C_{24}H_{25}N_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. Goldbronzefarbene Blättchen. Die wäßr. Lösung ist rot, die alkoh. Lösung im durchfallenden Licht violett (BAY. & Co., D.R.P. 170048). — Salz der p-Brom-toluolsulfonsäure $C_{24}H_{25}N_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_3Br \cdot CH_3$. Gleicht im Aussehen und in den Eigenschaften dem Salz der Benzolsulfonsäure (BAY. & Co., D. R. P. 170048).

[1-Methyl-4-chlor-chinolin-(2)]-[1.2-dimethyl-chinolin-(4)]-methincyaninhydroxyd $C_{22}H_{21}ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, MÜLLER, VILSMEIER, *J. pr.* [2] 109 [1925], 69, 75. — Chlorid $C_{22}H_{20}ClN_2 \cdot Cl$. *B.* Man erhitzt N-Methyl-acetanilid mit Phosphoroxychlorid auf 120° bis zur Beendigung der Chlorwasserstoff-Entwicklung, gießt in Wasser, erhitzt und versetzt mit Soda (FRIEDEL, *Bl.* [3] 11, 1027). Rote Nadeln mit blauem Schimmer (aus Alkohol). Unlöslich in Benzol, löslich in Alkohol mit fuchsinroter Farbe; Säuren entfärben die Lösung. Beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 120° und Versetzen der erhaltenen Lösung mit Alkalien entsteht ein chlorfreies Produkt (orangegelbe, wasserhaltige Prismen; schmilzt wasserhaltig gegen 130°). Gibt beim Kochen mit Natriumsulfit- oder -disulfit-Lösungen ein gelbes, chlorfreies, schwefelhaltiges Pulver.

8. ***[Chinolyl-(4)]-[6-methyl-1.2-dihydro-chinolyliden-(2)]-methan*** bezw. ***[1.4-Dihydro-chinolyliden-(4)]-[6-methyl-chinolyl-(2)]-methan*** $C_{20}H_{16}N_2$, Formel I bezw. II.

I. II. III.

[1-Methyl-chinolin-(4)]-[1.6-dimethyl-chinolin-(2)]-methincyaninhydroxyd $C_{22}H_{22}ON_2$, Formel III, bezw. desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. MILLS, POPE, *Photographic J.* 60 [1920], 188. — Jodid $C_{22}H_{21}N_2 \cdot I$ (Pinaverdol, Sensitolgreen). *B.* Aus Chinolin-jodmethylat und 2.6-Dimethyl-chinolin-jodmethylat in heißer alkoholischer Kalilauge (Höchster Farbw., D.R.P. 167159; *C.* 1906 I, 799; *Frdl.* 8, 532). Blaugrüne Nadeln (aus Alkohol), messingglänzende Prismen (aus Methanol). Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Wasser, leicht in verd. Alkohol mit rotvioletter Farbe (H. F.). Verwendung als Sensibilisator in der Photographie: H. F.; EDER, LÜPPO-CRAMER, Sensibilisierung und Desensibilisierung [Halle 1932], S. 25, 213, 229; vgl. *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 923.

[1-Äthyl-6-brom-chinolin-(4)]-[1-äthyl-6-methyl-chinolin-(2)]-methincyaninhydroxyd $C_{24}H_{25}ON_2Br$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. MILLS, WISHART, *Soc.* 117 [1920], 579; M., POPE, *Photographic J.* 60 [1920], 185. — p-Toluolsulfonsaures Salz $C_{24}H_{24}BrN_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. *B.* Aus den p-toluolsulfonsauren Salzen des 6-Brom-chinolin-hydroxyäthylats und des 2.6-Dimethyl-chinolin-hydroxyäthylats in alkoh. Kalilauge (BAYER & Co., D.R.P. 170048; *C.* 1906 I, 1857; *Frdl.* 8, 538). Metallisch grünglänzende Nadeln. Löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform mit rotvioletter Farbe. Wirkt sensibilisierend.

9. ***[Chinolyl-(4)]-[6-methyl-1.4-dihydro-chinolyliden-(4)]-methan*** bezw. ***[1.4-Dihydro-chinolyliden-(4)]-[6-methyl-chinolyl-(4)]-methan*** $C_{20}H_{16}N_2$, Formel IV bezw. V.

IV. V. VI.

[1-Methyl-chinolin-(4)]-[1.6-dimethyl-chinolin-(4)]-methincyaninhydroxyd $C_{22}H_{22}ON_2$, Formel VI, bezw. desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. KÖNIG, *J. pr.* [2] 73, 102; KAUFMANN, VONDERWAHL, *B.* 45 [1912], 1406; MILLS, WISHART, *Soc.* 117 [1920], 584. — Jodid $C_{22}H_{21}N_2 \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 2 Tln. 6-Methyl-chinolin-jodmethylat mit 1 Tl. Lepidin-jodmethylat in wäßr. Kalilauge (HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* 3, 342). Violettblaue Nadeln mit $2H_2O$ (aus Alkohol). Wird bei 100—110° wasserfrei und schmilzt dann bei 275—277°; schwer löslich in Wasser; die alkoh. Lösung ist blau (H., v. D.).

10. ***2.2'-Dimethyl-dichinolyl-(3.3')*** $C_{20}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 12-stündigem Stehen einer mit einigen Tropfen Natronlauge versetzten, verdünnten wäßrigen Lösung von o-Amino-benzaldehyd und Acetonylaceton (ELIASBERG, FRIEDLAENDER, *B.* 25, 1757). — Nadeln mit $2H_2O$ (aus verd. Alkohol). Schmilzt wasserhaltig bei 104—105°, wasserfrei bei 144°. Leicht löslich in Salzsäure und Schwefelsäure. — $C_{20}H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 110°). Schwer löslich in heißem Wasser.

11. ***2.2'-Dimethyl-dichinolyl-(6.6')*** $C_{20}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Benzidin mit Paraldehyd und rauchender Salzsäure auf dem Wasserbad (HINZ, *A.* **242**, 326). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 206—207°. Destilliert unter geringer Zersetzung oberhalb 360°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Schwer löslich in Wasser, Äther und Petroläther, löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Aceton; löslich in Säuren. — $C_{20}H_{16}N_2 + H_2Cr_2O_7$. Gelbe Nädelchen (aus heißem Wasser). — $C_{20}H_{16}N_2 + 2HNO_3$ (im Vakuum über H_2SO_4). Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol. — $C_{20}H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelbe, krystallinische Flocken. Schwer löslich in heißem Wasser.

12. ***8.8'-Dimethyl-dichinolyl-(6.6')*** $C_{20}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von o-Toluidin mit Glycerin, o-Nitro-toluol und Schwefelsäure (RUTTAN, *Trans. Roy. Soc. Canada* **10** [1892], *Section* III, S. 36; *C.* **1893** II, 52). — Nadeln (aus Alkohol). F: 188°. Kp: 250°. Schwer löslich in Ligroin, sehr leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. — $C_{20}H_{16}N_2 + 2HCl$. Prismen. Wird durch Wasser hydrolysiert. — $C_{20}H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelorangegelbe, mikroskopische Oktaeder.

13. ***5.5'-Dimethyl-dichinolyl-(8.8')*** $C_{20}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 2.2'-Diamino-4.4'-dimethyl-diphenyl mit Glycerin, Arsensäure und konz. Schwefelsäure auf 240° (NIEMENTOWSKI, SEIFERT, *B.* **38**, 765). — Gelbliche Nadeln und Blättchen (aus Alkohol). F: 215° (N., S.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser und Äther (N., S.). — Gibt bei der Oxydation in 50%iger Schwefelsäure mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von CrO_3 auf dem Wasserbad 5'-Methyl-dichinolyl-(8.8')-carbonsäure-(5) und Dichinolyl-(8.8')-dicarbonsäure-(5.5'); bei Verwendung einer konzentrierteren Schwefelsäure entsteht nur Dichinolyl-(8.8')-dicarbonsäure-(5.5') (JAKUBOWSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* **42**, 637). — $C_{20}H_{16}N_2 + HCl + 4H_2O$. Nadeln. Schwer löslich (J., N.). — $C_{20}H_{16}N_2 + 2HCl$. Nadeln. F: ca. 320° (Aufschäumen); sehr leicht löslich in Wasser (N., S.). — $C_{20}H_{16}N_2 + 2HNO_3$. Gelbe Spieße. Zersetzt sich bei 210°; löslich in Wasser (N., S.).

14. ***5.6.7.8-Tetrahydro-1.2;3.4-dibenzo-phenazin, 5.6.7.8-Tetrahydro-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin]***[1]***, 2.3-Tetramethylen-5.6-diphenylen-pyrazin*** $C_{20}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1.4.5.6.7.8-Hexahydro-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin] für sich oder mit Mineralsäuren oder mit Eisessig (EINHORN, BULL, *A.* **295**, 220, 221). — Blaßgelbe Nadeln (aus Essigester). F: 202° bis 204°. Sehr leicht löslich in Eisessig, unlöslich in Wasser und Alkohol; unlöslich in konz. Salzsäure, löslich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe.

15. ***9.10.1'.4'-Tetrahydro-[chinolino-2'.3':1.2-acridin]***[1]***, 1'.4'.1''.4''-Tetrahydro-[dichinolino-2'.3':1.2; 2''.3'':3.4-benzol]***[1]) $C_{20}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BACZYŃSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* **52** [1919], 461. — *B.* Beim Kochen einer Suspension von [Chinolino-2'.3':1.2-acridin] in Alkohol mit Natriumamalgam (NIEMENTOWSKI, *B.* **29**, 83). — Goldgelbe Blättchen (aus Benzol). F: 272°; unlöslich in Wasser, schwer löslich in organischen Lösungsmitteln, löslich in siedendem Benzol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz (N.).

4. Stammkerne $C_{21}H_{18}N_2$.

1. ***3.4.5-Triphenyl-Δ²-pyrazolin*** $C_{21}H_{18}N_2$ = $C_6H_5 \cdot HC$——$C \cdot C_6H_5$ / $C_6H_5 \cdot HC \cdot NH \cdot N$.

1.3.4.5-Tetraphenyl-Δ²-pyrazolin $C_{27}H_{22}N_2$ = $C_6H_5 \cdot HC$——$C \cdot C_6H_5$ / $C_6H_5 \cdot HC \cdot N(C_6H_5) \cdot N$. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, HEIMKE, *A.* **458** [1927], 186; v. AU., CAUER, *A.* **470** [1929], 284. — *B.* Man kocht cis-α.α'-Dibenzoyl-stilben (Bd. VII, S. 843) mit Phenylhydrazin kurze Zeit in Eisessig-Lösung und neutralisiert die Lösung mit Natronlauge (KLINGEMANN, *A.* **269**, 114, 123, 125). — Täfelchen (aus Essigester). F: 212—213° (K.).

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

2. ***2.4.5-Triphenyl-Δ^2-imidazolin, Amarin und Isoamarin*** $C_{21}H_{18}N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot HC{-}N \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot NH \end{matrix} \rangle C \cdot C_6H_5$.

a) ***Amarin*** $C_{21}H_{18}N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5 \cdot HC{-}N \\ C_6H_5 \cdot HC \cdot NH \end{matrix} \rangle C \cdot C_6H_5$. Zur Auffassung als Meso-Form vgl. JAPP, MOIR, *Soc.* **77**, 611. — *B.* Bei 48-stündigem Stehenlassen einer mit Ammoniak gesättigten alkoholischen Lösung von Benzaldehyd und Sättigen der von Alkohol und Ammoniak befreiten, noch heißen Flüssigkeit mit Chlorwasserstoff (LAURENT, *C. r.* **19**, 353; *A. ch.* [3] **1**, 306; *J. pr.* [1] **36**, 2; vgl. KÜHN, *A.* **122**, 309, 319; BAHRMANN, *J. pr.* [2] **27**, 295). Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit pulverisiertem Salmiak auf 180—185° (DELÉPINE, *C. r.* **127**, 623). Man erhitzt die trockne, aus Benzaldehyd und Ammoniumdisulfit entstandene Verbindung mit Calciumhydroxyd auf etwa 180—200° (GÖSSMANN, *A.* **93**, 329). Beim Erhitzen von Benzoin und Benzaldehyd in alkoh. Lösung mit Ammoniak (RADZISZEWSKI, *B.* **15**, 1495). Aus Hydrobenzamid bei mehrstündigem Erhitzen auf 120—130° (BERTAGNINI, *A.* **88**, 127; BAHRMANN, *J. pr.* [2] **27**, 296) oder beim Kochen mit wäßr. Kalilauge (FOWNES, *A.* **54**, 364).

Prismen mit $^1/_2H_2O$ (aus verd. Alkohol oder wasserhaltigem Äther) (DELÉPINE, *C. r.* **125**, 179; *A. ch.* [7] **16**, 224; O. FISCHER, PRAUSE, *J. pr.* [2] **77**, 126). Triklin pinakoidal (STUHLMANN, *Z. Kr.* **13**, 339; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 611). Krystallisiert krystallwasserfrei aus Benzol + Ligroin oder aus absol. Äther in Prismen (DEL.; O. FI., PR.). Beim Kochen mit Wasser wird die wasserhaltige Verbindung entwässert; beim Umkrystallisieren der wasserfreien Verbindung aus stark wasserhaltigem Äther wird das Wasser wieder aufgenommen (DEL.; O. FI., PR.). Anfangs fast geschmacklos, dann schwach bitter schmeckend (LAU., *J. pr.* [1] **36**, 2). Schmilzt wasserhaltig bei 106° (O. FI., PR.), nach dem Trocknen bei 105° (DEL.) oder im Exsiccator (O. FI., PR.) bei 130—131° (DEL.), 133° (O. FI., PR.). Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 53). Zeigt bei Gegenwart von alkoh. Kalilauge Luminescenz (RAD., *B.* **10**, 74), die durch Zusatz von Chlor- oder Bromwasser oder alkoh. Jod-Lösung verstärkt wird (TR.). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther; die alkoh. Lösung reagiert stark alkalisch (FOWNES, *A.* **54**, 365). Verbrennungswärme des wasserfreien Amarins bei konstantem Volumen: 2651,2 kcal/Mol(DEL., *C. r.* **125**, 180; *A. ch.* [7] **16**, 225).

Amarin liefert bei der trocknen Destillation Lophin (FO., *A.* **54**, 368). Auch beim Erhitzen von Amarin-silber entsteht Lophin (CLAUS, KOHLSTOCK, *B.* **18**, 1850). Wasserfreies Amarin gibt beim Erhitzen mit Natrium auf 190—200° die Natriumverbindung des dl-Isoamarins (JAPP, MOIR, *Soc.* **77**, 637). Beim Erhitzen von Amarin mit Natriumäthylat-Lösung unter Druck auf 150—160° entsteht dl-Isoamarin (O. FI., PR.). Das Hydrochlorid liefert bei kurzem Erhitzen auf ca. 340° in einer Chlorwasserstoff-Atmosphäre dl-Isoamarin (J., M., *Soc.* **77**, 637). Beim Kochen von Amarin mit Chromtrioxyd in Eisessig erhält man zunächst Lophin, dann Benzamid und Dibenzamid (E. FISCHER, TROSCHKE, *B.* **13**, 708, 709), beim Erhitzen mit Chromschwefelsäure Benzoesäure (FO.). Bei der Einw. von Natrium in siedender alkoholischer Lösung (ZAUNSCHIRM, *A.* **245**, 285; GROSSMANN, *B.* **22**, 2298), in besserer Ausbeute in Gegenwart von Hydrobenzamid (O. FI., PR.) entsteht N.N'-Dibenzal-α.α'-diphenyl-äthylendiamin (Bd. XIII, S. 251). Amarin liefert bei Einw. von Alkalinitrit in saurer Lösung N-Nitrosoamarin (BORODIN, *B.* **8**, 933). Beim Erwärmen von Amarin mit Salpetersäure (D: 1,3) auf 65—68° entsteht Amarin-nitrat (CLAUS, WITT, *B.* **18**, 1671). Bei Behandlung von Amarin mit gut gekühlter, rauchender Salpetersäure erhält man Nitroamarin; beim Erhitzen von Amarinnitrat mit rauchender Salpetersäure auf 55—60° entsteht Dinitroamarin (CL., W., *B.* **18**, 1671, 1677). Einw. von Salpetersäure (D: 1,13) auf Amarin bei 180—200°: CL., *B.* **15**, 2331. — Amarin liefert bei der Einw. von Methyljodid in äther. Lösung jodwasserstoffsaures N-Methyl-amarin und N-Methyl-amarin-jodmethylat (CL., ELBS, *B.* **13**, 1418; CL., SCHERBEL, *B.* **18**, 3079; J., M., *Soc.* **77**, 629). Beim Versetzen einer lauwarmen alkoholischen Lösung mit Formaldehyd entsteht N-Oxymethyl-amarin (S. 306) (DEL., *Bl.* [3] **17**, 864). Amarin gibt bei Behandlung mit 1 Mol Acetylchlorid in absol. Äther ein Produkt, das beim Erwärmen mit Alkohol in N-Acetyl-N'-benzoyl-α.α'-diphenyl-äthylendiamin (Bd. XIII, S. 251) übergeführt wird (J., M., *Soc.* **77**, 635; vgl. BAHRMANN, *J. pr.* [2] **27**, 297). Liefert bei der Einw. von Benzoylchlorid in Benzol (J., M., *Soc.* **77**, 632) sowie beim Kochen seines Silbersalzes mit Benzoylchlorid in Benzol (CL., SCH., *B.* **18**, 3081) N-Benzoyl-amarin. Gibt bei Behandlung mit Benzoylchlorid in absol. Äther ein Produkt, das beim Erwärmen mit Alkohol in N.N'-Dibenzoyl-α.α'-diphenyl-äthylendiamin (Bd. XIII, S. 251) übergeführt wird (J., M., *Soc.* **77**, 634; vgl. BA., *J. pr.* [2] **27**, 300). Diese Verbindung bildet sich direkt bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Amarin in alkoh. Lösung (J., M., *Soc.* **77**, 634). Bei der Einw. von 2 Mol Chlorameisensäureester auf 3 Mol Amarin wird N-Benzoyl-N'-carbäthoxy-α.α'-diphenyl-äthylendiamin (Bd. XIII, S. 253) erhalten (BA., *J. pr.* [2] **27**, 303; vgl. J., M., *Soc.* **77**, 612).

$AgC_{21}H_{17}N_2$. *B.* Beim Eingießen einer Lösung von Silberoxyd in Ammoniak in eine alkoh. Amarin-Lösung (CLAUS, KOHLSTOCK, *B.* **18**, 1850; vgl. CL., ELBS, *B.* **16**, 1272). Krystallpulver. F: 218° (unkorr.) (CL., K.). Fast unlöslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, spurenweise löslich in Chloroform und Ammoniak (CL., K.). — $C_{21}H_{18}N_2 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol). Trigonal (skalenoedrisch) (STUHLMANN, *Z. Kr.* **13**, 341; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 612). F: 302°. — $C_{21}H_{18}N_2 + HCl + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in siedendem Wasser (FOWNES, *A.* **54**, 366). — $C_{21}H_{18}N_2 + HCl + H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Monoklin prismatisch (ST.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 612). F: 302°. — $C_{21}H_{18}N_2 + HBr$. Krystalle (aus Alkohol). Trigonal (skalenoedrisch) (ST.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 612). F: 288°. — $C_{21}H_{18}N_2 + HBr + 2H_2O$. Prismen (aus Wasser), die an der Luft rasch verwittern. Rhombisch bipyramidal (ST.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 613). F: 285°. — $C_{21}H_{18}N_2 + HI + H_2O$. Gelbliche Säulen (aus Äther). Rhombisch bipyramidal (ST.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 613). F: 275°. — $2C_{21}H_{18}N_2 + H_2SO_4 + 3\frac{1}{2}H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Monoklin prismatisch (GROTH, *A.* **152**, 122; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 615). — $2C_{21}H_{18}N_2 + H_2Cr_2O_7$. Gelber Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser (E. FISCHER, TROSCHKE, *B.* **13**, 708). — $C_{21}H_{18}N_2 + HNO_3$ (FO.; CLAUS, WITT, *B.* **18**, 1671). Krystalle (aus Alkohol). Monoklin prismatisch; F: 165° (ST.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 614) oder rhombisch bisphenoidisch; F: 169,5° (ST.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 614). Unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser (CL., W.). — Acetat. Krystallisiert sehr schwer (FO.), zuweilen in der Kälte in Tafeln (BAHRMANN, *J. pr.* [2] **27**, 296 Anm.). Sehr leicht löslich (FO.). — Chloracetat $C_{21}H_{18}N_2 + CH_2Cl\cdot CO_2H + 1\frac{1}{2}H_2O$. Krystalle (aus Alkohol). Triklin pinakoidal (ST.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 615). F: 110°. — Trichloracetat $C_{21}H_{18}N_2 + CCl_3\cdot CO_2H$. Täfelchen (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (ST.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 616). F: 123°. — Benzoat. Nadeln. Monoklin prismatisch (ST.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 616). F: 168° (JAPP, MOIR, *Soc.* **77**, 640), 172° (ST.). — $2C_{21}H_{18}N_2 + AgNO_3 + H_2O$. *B.* Bei 3—4-wöchigem Aufbewahren einer alkoholisch-wäßrigen Lösung von Amarin und Silbernitrat (CL., KOHLSTOCK, *B.* **18**, 1849). Nadeln (aus Alkohol). F: 175°. Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol und Chloroform. — $2C_{21}H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ (J., M., *Soc.* **77**, 615 Anm.; vgl. GÖSSMANN, *A.* **93**, 331).

Über eine Verbindung $C_{21}H_{20}N_2$ (?), die vielleicht mit Amarin identisch ist, s. Bd. VII, S. 216.

N-Methyl-amarin $C_{22}H_{20}N_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\text{———}N \\ C_6H_5\cdot HC\cdot N(CH_3) \end{matrix} \!>\! C\cdot C_6H_5$. *B.* Das Hydrojodid entsteht bei mehrtägigem Aufbewahren von Amarin mit Methyljodid in Äther bei gewöhnlicher Temperatur; man zersetzt es durch alkoh. Kalilauge (CLAUS, ELBS, *B.* **13**, 1418). — Krystalle (aus Äther). F: 184° (unkorr.) (CL., SCHERBEL, *B.* **18**, 3079). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform (CL., SCH). — $C_{22}H_{20}N_2 + HI$. Krystalle (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser (CL., E.).

N.N'-Dimethyl-amariniumhydroxyd $C_{23}H_{24}ON_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\cdot N(CH_3)(OH) \\ C_6H_5\cdot HC\text{———}N(CH_3) \end{matrix} \!>\! C\cdot C_6H_5$. — Jodid $C_{23}H_{23}N_2\cdot I$. *B.* Bei 1—2-wöchigem Aufbewahren einer äther. Lösung von Amarin und Methyljodid (CLAUS, ELBS, *B.* **13**, 1418; CL., SCHERBEL, *B.* **18**, 3079; JAPP, MOIR, *Soc.* **77**, 629). Durch Behandeln von N-Methyl-amarin in äther. Lösung mit Methyljodid (CL., SCH.). Beim Erhitzen des Hydrojodids des N.N'-Dimethyl-N-benzoyl-α.α'-diphenyläthylendiamins (Bd. XIII, S. 252) auf 210—220° (J., M., *Soc.* **77**, 630). Prismen oder Säulen (aus Alkohol). Tetragonal (STUHLMANN, *Z. Kr.* **13**, 354; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 617). F: 247° (J., M.), 246° (unkorr.) (CL., E.; CL., SCH.). Sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther (CL., E.; CL., SCH.). Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge N.N'-Dimethyl-N-benzoyl-α.α'-diphenyl-äthylendiamin (J., M.; vgl. CL., E.).

N-Äthyl-amarin $C_{23}H_{22}N_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\text{———}N \\ C_6H_5\cdot HC\cdot N(C_2H_5) \end{matrix} \!>\! C\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Äthyljodid auf das Silbersalz des Amarins in viel Benzol bei gewöhnlicher Temperatur (CLAUS, SCHERBEL, *B.* **18**, 3080). — Blättchen (aus Äther). F: 163°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in Äther.

N.N'-Diäthyl-amariniumhydroxyd $C_{25}H_{28}ON_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\cdot N(C_2H_5)(OH) \\ C_6H_5\cdot HC\text{———}N(C_2H_5) \end{matrix} \!>\! C\cdot C_6H_5$. — Jodid $C_{25}H_{27}N_2\cdot I$. *B.* Beim Kochen von Amarin mit Äthyljodid in alkoh. Lösung (JAPP, MOIR, *Soc.* **77**, 631; vgl. BORODIN, *A.* **110**, 82). Nadeln (aus Alkohol). F: 203° (J., M.; vgl. B.).

N-Benzyl-amarin $C_{28}H_{24}N_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\text{———}N \\ C_6H_5\cdot HC\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5) \end{matrix} \!>\! C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Amarinsilber mit Benzylchlorid auf 100° (CLAUS, KOHLSTOCK, *B.* **18**, 1851; vgl. CL., ELBS, *B.* **16**, 1273). — Nadeln (aus Alkohol). F: 123—124° (unkorr.) (CL., K.). Unlöslich in

Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (Cl., K.). Das Chromat liefert beim Kochen in Eisessig Benzoesäure und andere Produkte (Cl., K.). N-Benzyl-amarin gibt bei Behandlung mit Benzoylchlorid in Benzol-Lösung eine bei 340—350° schmelzende, in Äther unlösliche, in Alkohol unter Zersetzung leicht lösliche Substanz (Cl., Scherbel, *B.* **18**, 3084). — $C_{28}H_{24}N_2 + HCl$. Krystalline Krusten. Schwer löslich in Wasser und Chloroform, leicht in Alkohol (Cl., K.). — $2C_{28}H_{24}N_2 + H_2Cr_2O_7$. Rotgelbes Krystallpulver. F: 90° (Cl., K.). Leicht löslich in Alkohol unter teilweiser Zersetzung, schwer in Wasser, unlöslich in Äther (Cl., K.). — $2C_{28}H_{24}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2^1/_2H_2O$ (Cl., K.). Goldgelbe Krystalle. Wird bei 120° wasserfrei (Cl., E.; Cl., K.). Zersetzt sich bei 240° (Cl., E.). — Oxalat $2C_{28}H_{24}N_2 + C_2H_2O_4$. F: 240° (unkorr.) (Cl., K.). Kaum löslich in Wasser und Äther, schwer in Alkohol (Cl., K.).

N-Methyl-N'-benzyl-amariniumhydroxyd $C_{29}H_{28}ON_2$ = $C_6H_5\cdot HC\cdot N(CH_3)(OH)$ / $C_6H_5\cdot HC\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)$ $\rangle C\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot HC$——$N(CH_3)$ / $C_6H_5\cdot HC\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)(OH)$ $\rangle C\cdot C_6H_5$. — Jodid $C_{29}H_{27}N_2\cdot I$. *B.* Aus N-Benzyl-amarin und Methyljodid (Claus, Kohlstock, *B.* **18**, 1855). Nadeln. F: 130°.

N-Äthyl-N'-benzyl-amariniumhydroxyd $C_{30}H_{30}ON_2$ = $C_6H_5\cdot HC\cdot N(C_2H_5)(OH)$ / $C_6H_5\cdot HC\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)$ $\rangle C\cdot C_6H_5$ bezw. $C_6H_5\cdot HC$——$N(C_2H_5)$ / $C_6H_5\cdot HC\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)(OH)$ $\rangle C\cdot C_6H_5$. *B.* Das Jodid entsteht bei längerem Erhitzen von N-Benzyl-amarin mit Äthyljodid in alkoh. Lösung (Claus, Kohlstock, *B.* **18**, 1854). — Chlorid $C_{30}H_{29}N_2\cdot Cl$. Tafeln (aus Alkohol und Chloroform). F: 125° (unkorr.). Unlöslich in Äther und heißem Wasser. — Jodid $C_{30}H_{29}N_2\cdot I$. Tafeln (aus Alkohol). F: 182° (unkorr.). Sehr schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in Alkohol und Chloroform. — $2C_{30}H_{29}N_2\cdot Cl + PtCl_4 + 3H_2O$. Hellgelber Niederschlag. Unlöslich in Wasser. Schmilzt bei 152° zu einem braunen Öl.

N.N'-Dibenzyl-amariniumhydroxyd $C_{35}H_{32}ON_2$ = $C_6H_5\cdot HC\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)(OH)$ / $C_6H_5\cdot HC$——$N(CH_2\cdot C_6H_5)$ $\rangle C\cdot C_6H_5$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Kochen von Amarin mit Benzylchlorid und Alkohol (Japp, Moir, *Soc.* **77**, 615; vgl. Claus, Elbs, *B.* **13**, 1420; Cl., Kohlstock, *B.* **18**, 1853). — Die Salze entstehen aus den Salzen von N.N'-Dibenzyl-N-benzoyl-α.α'-diphenyl-äthylendiamin (Bd. XIII, S. 252) durch Erhitzen (Japp, Moir, *Soc.* **77**, 611, 618). Das Chlorid-dichromat (s. u.) liefert beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt (173°) Benzylchlorid und N-Benzyl-lophin, beim Kochen mit rauchender Salzsäure und Eisessig N.N'-Dibenzyl-lophiniumchlorid (J., M.). Das Chlorid liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge N.N'-Dibenzyl-N-benzoyl-α.α'-diphenyl-äthylendiamin (J., M.; vgl. Cl., E.). — Chlorid $C_{35}H_{31}N_2\cdot Cl$. Prismen. F: 49—52° (J., M.). Schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in Alkohol und Chloroform (Cl., E.; Cl., K.). — Chlorid-dichromat $2C_{35}H_{31}N_2\cdot Cl + H_2Cr_2O_7$. Orangefarbene Tafeln (aus Eisessig). F: 173° (Zers.) (J., M.). — Nitrat $C_{35}H_{31}N_2\cdot NO_3$. Blättchen (aus Benzol). F: 157—158° (J., M.). Sehr leicht löslich in Alkohol (J., M.). — $2C_{35}H_{31}N_2\cdot Cl + PtCl_4 + 2H_2O$. Schmilzt unter Bräunung und Zersetzung bei 150—160° (Cl., E.). — Acetat. Prismen. F: 134° (J., M.).

N-Oxymethyl-amarin (Amarinformaldehyd) $C_{22}H_{20}ON_2$ = $C_6H_5\cdot HC$——N / $C_6H_5\cdot HC\cdot N(CH_2\cdot OH)$ $\rangle C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen einer lauwarmen alkoholischen Lösung von Amarin mit der äquimolekularen Menge Formaldehyd (Delépine, *Bl.* [3] **17**, 864). — Nadeln. F: 145°. — Gibt beim Erhitzen den Formaldehyd fast vollkommen wieder ab. Bei Einw. von Ammoniak entstehen Amarin und Hexamethylentetramin. Addiert 1 Mol HCl.

N-Benzoyl-amarin $C_{28}H_{22}ON_2$ = $C_6H_5\cdot HC$——N / $C_6H_5\cdot HC\cdot N(CO\cdot C_6H_5)$ $\rangle C\cdot C_6H_5$. *B.* Man mischt die Lösungen von 10 g Amarin und 2,3 g Benzoylchlorid in kaltem Benzol und verdampft nach dem Filtrieren (Japp, Moir, *Soc.* **77**, 632). Beim Kochen von Amarinsilber mit Benzoylchlorid in Benzol (Claus, Scherbel, *B.* **18**, 3081). — Prismen (aus Äther). Rhombisch bipyramidal (Stuhlmann, *Z. Kr.* **13**, 351; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 619). F: 180° (unkorr.) (Cl., Sch.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform (Cl., Sch.). — Das Dichromat gibt beim Lösen in Alkohol oder Kochen mit Eisessig Lophin (Cl., Sch.). N-Benzoyl-amarin liefert beim Kochen der alkoh. Lösung in Gegenwart von etwas konz. Salzsäure N.N'-Dibenzoyl-α.α'-diphenyl-äthylendiamin (J., M.). — $C_{28}H_{22}ON_2 + HCl$. F: 302° (Cl., Sch.). Fast unlöslich in kaltem Alkohol, leichter in Chloroform und heißem Alkohol (Cl., Sch.). — $2C_{28}H_{22}ON_2 + H_2Cr_2O_7$. Rotgelbes Pulver (Cl., Sch.). — $2C_{28}H_{22}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag. F: 192° (unkorr.) (Cl., Sch.). Unlöslich in Äther; wird durch kalten

Alkohol leicht zersetzt (CL., SCH.). — Acetat $C_{28}H_{22}ON_2 + C_2H_4O_2$. Mikroskopische Nadeln. F: 320° (unkorr.) (CL., SCH.). Unlöslich in Wasser und Äther (CL., SCH.).

Verbindung $C_{35}H_{27}O_2N_2Cl$, Benzoylamarin-Benzoylchlorid. *B.* Bei mehrtägigem Aufbewahren von N-Benzoyl-amarin mit Benzoylchlorid und Benzol in der Kälte (CLAUS, SCHERBEL, *B.* 18, 3082). — Nadeln. F: 312° (CL., SCH.). Sehr schwer löslich in Chloroform und Ligroin, leicht in kaltem Alkohol (CL., SCH.). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Benzoesäure und salzsaures Amarin (CL., SCH.). Beim Kochen mit Alkohol entsteht N.N'-Dibenzoyl-α.α'-diphenyl-äthylendiamin (JAPP, MOIR, *Soc.* 77, 611, 634).

N-Methyl-N'-benzoyl-amariniumhydroxyd $C_{29}H_{26}O_2N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\cdot N(CH_3)(OH) \\ C_6H_5\cdot HC\cdot N(CO\cdot C_6H_5) \end{matrix} \rangle C\cdot C_6H_5$. — Jodid $C_{29}H_{25}ON_2\cdot I$. *B.* Aus N-Benzoyl-amarin und Methyljodid in Benzol (CLAUS, SCHERBEL, *B.* 18, 3084). Krystalle. F: 318° (korr.). Unzersetzt löslich in heißem Alkohol.

N-Äthyl-N'-benzoyl-amariniumhydroxyd $C_{30}H_{28}O_2N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\cdot N(C_2H_5)(OH) \\ C_6H_5\cdot HC\cdot N(CO\cdot C_6H_5) \end{matrix} \rangle C\cdot C_6H_5$. — Jodid $C_{30}H_{27}ON_2\cdot I$. *B.* Aus N-Benzoyl-amarin und Äthyljodid in Benzol (CLAUS, SCHERBEL, *B.* 18, 3084). F: 354° (unkorr.).

N-Benzyl-N'-benzoyl-amariniumhydroxyd $C_{35}H_{30}O_2N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)(OH) \\ C_6H_5\cdot HC\text{———}N(CO\cdot C_6H_5) \end{matrix} \rangle C\cdot C_6H_5$. — Chlorid $C_{35}H_{29}ON_2\cdot Cl$. *B.* Bei mehrtägigem Aufbewahren von N-Benzoyl-amarin mit Benzylchlorid in Benzol in der Kälte (CLAUS, SCHERBEL, *B.* 18, 3083). Rhomboeder. Krystallisiert unzersetzt aus Alkohol. F: 351° (korr.). Unlöslich in Äther und Benzol, ziemlich schwer löslich in Chloroform.

N-Nitroso-amarin $C_{21}H_{17}ON_3$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\text{———}N \\ C_6H_5\cdot HC\cdot N(NO) \end{matrix} \rangle C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Versetzen einer konzentrierten, heißen, mit Essigsäure angesäuerten alkoholischen Lösung von Amarinhydrochlorid oder -nitrat mit Alkalinitrit-Lösung (BORODIN, *B.* 8, 933). — Tafeln oder Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 149—150° unter Bildung von Lophin. Unlöslich in Wasser. Löslich in ca. 30 Tln. 95%igem Alkohol bei Siedehitze und in ca. 280 Tln. bei 20°; löslich in ca. 140 Tln. Äther bei 20°. — Beim Erwärmen mit alkoh. Kali entstehen Ammoniak und Lophin. Beim Erwärmen mit Alkohol und etwas Mineralsäure erhält man neben Stickstoff und Äthylnitrit Amarin.

2.4(bezw. 2.5)-Diphenyl-5(bezw. 4)-[4-nitro-phenyl]-Δ^2-imidazolin, Nitroamarin $C_{21}H_{17}O_2N_3$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\text{—}N \\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot NH \end{matrix} \rangle C\cdot C_6H_5$ bezw. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot HC\cdot NH \\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot HC\text{—}N \end{matrix} \rangle C\cdot C_6H_5$. *B.* Das Nitrat entsteht beim Übergießen von Amarin mit gut gekühlter, rauchender Salpetersäure (CLAUS, WITT, *B.* 18, 1677). — $C_{21}H_{17}O_2N_3 + HNO_3$. Nädelchen (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 134°, ohne zu schmelzen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol.

2-Phenyl-4.5-bis-[4-nitro-phenyl]-Δ^2-imidazolin, Dinitroamarin $C_{21}H_{16}O_4N_4$ = $\begin{matrix} O_2N\cdot C_6H_4\cdot HC\text{—}N \\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot NH \end{matrix} \rangle C\cdot C_6H_5$. *B.* Das Nitrat entsteht beim Erhitzen von Amarin-nitrat mit rauchender Salpetersäure auf 55—60°; man verreibt es mit Ammoniak (CLAUS, WITT, *B.* 18, 1671). — Pulver. Sehr unbeständig. Oxydiert sich an der Luft. Zersetzt sich bei ca. 120°, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. — Das Nitrat liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig oder mit roter rauchender Salpetersäure Benzoesäure und 4-Nitro-benzoesäure. — $C_{21}H_{16}O_4N_4 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 214° (unkorr.; Zers.). — $C_{21}H_{16}O_4N_4 + HNO_3$. Prismen oder Nadeln (aus Eisessig). F: 170° (unkorr.). — $2C_{21}H_{16}O_4N_4 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Rötlichgelber Niederschlag. Zersetzt sich gegen 220°, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

2.4.5-Tris-[3-nitro-phenyl]-Δ^2-imidazolin, Trinitroamarin $C_{21}H_{15}O_6N_5$ = $\begin{matrix} O_2N\cdot C_6H_4\cdot HC\text{—}N \\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot NH \end{matrix} \rangle C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 3.3'.3''-Trinitro-hydrobenzamid (Bd. VII, S. 253) beim Erhitzen auf 125—130° oder beim Erwärmen mit verd. Kalilauge (BERTAGNINI, *A.* 79, 275). — Warzen (aus Alkohol). Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in kochendem starkem Alkohol, ziemlich leicht in Äther. Die wäßr. Lösung reagiert schwach alkalisch. Die Salze sind schwer löslich; sie schmecken stark bitter. — $C_{21}H_{15}O_6N_5 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol.

b) ***Isoamarin*** $C_{21}H_{18}N_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot HC—N \\ C_6H_5\cdot HC\cdot NH \end{matrix} \gt C\cdot C_6H_5$.

α) ***d-Isoamarin*** [1]). *B.* Man führt dl-Isoamarin in das d-Tartrat über und krystallisiert fraktioniert; es scheidet sich zunächst das d-Tartrat des d-Isoamarins aus (SNAPE, *Soc.* **77**, 781). — Prismen (aus Alkohol). Rhombisch bisphenoidisch (POPE; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 611). F: 175—176°. D: 1,12. Löst sich in 90%igem Alkohol bei 14° zu 3,01%. Zeigt Mutarotation: $[\alpha]_D^{13}$: +55,0° → +41,7° (3 Stunden; 90%iger Alkohol; c = 1,5); $[\alpha]_D^{13}$: +62° (nach 4 Stunden praktisch unverändert; Essigester; c = 5). — d-Tartrat $C_{21}H_{18}N_2 + C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Krystalle (aus Alkohol). Ziemlich schwer löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{13}$: +95,6° (90%iger Alkohol; c = 2).

β) ***l-Isoamarin*** [1]). Prismen (aus Essigester). Rhombisch bisphenoidisch (POPE; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 611). F: 174—175°. D: 1,12. Löst sich in 90%igem Alkohol bei 14° zu 3,05%. Zeigt Mutarotation. $[\alpha]_D^{13}$: —67,1° → —28,9° (nach einigen Stunden; 90%iger Alkohol; c = 1,5); $[\alpha]_D^{13}$: —50° → —58,7° (nach 7 Stunden konstant; Essigester; c = 5). — d-Tartrat $C_{21}H_{18}N_2 + C_4H_6O_6 + 2H_2O$. $[\alpha]_D^{13}$: —71,9° (90%iger Alkohol; c = 4).

γ) ***dl-Isoamarin.*** Das Molekulargewicht ist ebullioskopisch in Alkohol bestimmt (JAPP, MOIR, *Soc.* **77**, 638). — *B.* Beim Einleiten der Dämpfe von Ammoniumcyanid (entwickelt durch Erhitzen von Kaliumferrocyanid mit Salmiak) in ein Gemisch von Alkohol und viel Benzaldehyd (SNAPE, BROOKE, *Soc.* **75**, 208). Man erhitzt das aus Hydrobenzamid und Chlorwasserstoff erhaltene Produkt auf 240° (J., M., *Soc.* **77**, 641; vgl. EKMAN, *A.* **112**, 155, 170; KÜHN, *A.* **122**, 309, 322). Beim Behandeln von Hydrobenzamid mit α-Naphthylmagnesiumbromid in Äther und Zersetzung des Reaktionsprodukts mit Wasser (BUSCH, LEEFHELM, *J. pr.* [2] **77**, 15, 16). Beim Erhitzen von α-Benzalamino-phenylessigsäure-nitril (Bd. XIV, S. 469) auf 215° (SN., BR.). Man behandelt inakt. spaltbares α.α'-Diphenyl-äthylendiamin (Bd. XIII, S. 249) in äther. Lösung mit Kohlendioxyd und erhitzt das erhaltene Carbaminat (FEIST, *B.* **27**, 215) mit Benzoesäure auf 180° (J., M., *Soc.* **77**, 639). Beim Erhitzen von inakt. spaltbarem N.N'-Dibenzoyl-α.α'-diphenyl-äthylendiamin im Chlorwasserstoffstrom auf 260° (FEIST, ARNSTEIN, *B.* **28**, 3177; vgl. J., M., *Soc.* **77**, 640). Die Natriumverbindung entsteht beim Erhitzen von wasserfreiem Amarin mit Natrium auf 190—200° (J., M., *Soc.* **77**, 637). — *Darst.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 5 g Amarin mit 0,6 g Natrium in 15 cm³ absol. Alkohol unter Druck auf 150—160° (O. FISCHER, PRAUSE, *J. pr.* [2] **77**, 129). Man erhitzt Amarinhydrochlorid 5 Min. auf 340°, am besten in einer Chlorwasserstoff-Atmosphäre (J., M., *Soc.* **77**, 637). — Nadeln (aus Alkohol). F: 200° (BUSCH, LEE.), 198° (SN., BR.). D: 1,16 (SNAPE, *Soc.* **77**, 786). Löst sich in 96%igem Alkohol bei 14° zu 1,24% (SN.); löslich in Benzol und Chloroform (SN., BR.). — Liefert beim Erhitzen unter vermindertem Druck Ammoniak, Lophin und eine bei 120° schmelzende, unzersetzt flüchtige Verbindung (SN., BR.). Wird beim Kochen des Chromats mit Eisessig nicht oxydiert (SN., BR.). Beim Versetzen der siedenden alkoholischen Lösung mit Natrium entsteht inakt. spaltbares α.α'-Diphenyl-äthylendiamin (J., M., *Soc.* **77**, 638). — $AgC_{21}H_{17}N_2$ (bei 100°). Krystalle. Schmilzt bei 210° unter Bildung von Lophin; schwer löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol (SN., BR.). — $C_{21}H_{18}N_2 + HCl + H_2O$ (bei 100°). Krystalle. F: 135—140° (SN., BR.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Äther und Benzol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Reagiert alkalisch. — Chromat. Gelbe Krystalle (aus Eisessig) (SN., BR.). — $C_{21}H_{18}N_2 + HNO_3 + H_2O$ (im Vakuum über H_2SO_4). Krystalle. F: 165° (SN., BR.). — $2C_{21}H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 230—240° (Zers.) (SN., BR.), 236—237° (Zers.) (BUSCH, LEE.).

N-Benzoyl-isoamarin $C_{28}H_{22}ON_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot HC———N \\ C_6H_5\cdot HC\cdot N(CO\cdot C_6H_5) \end{matrix} \gt C\cdot C_6H_5$. *B.* Aus dl-Isoamarin und Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (BUSCH, LEEFHELM, *J. pr.* [2] **77**, 17). — Nadeln (aus Alkohol). F: 288°. Schwer löslich in Alkohol.

3. ***2.4.5-Triphenyl-Δ⁴-imidazolin*** $C_{21}H_{18}N_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot NH \\ \| \\ C_6H_5\cdot C\cdot NH \end{matrix} \gt CH\cdot C_6H_5$.

1.3-Bis-[4-nitro-phenyl]-2.4.5-triphenyl-Δ⁴-imidazolin $C_{33}H_{24}O_4N_4 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2) \\ \| \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2) \end{matrix} \gt CH\cdot C_6H_5$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 4-Nitro-anilin mit Benzaldehyd in alkoh. Salzsäure (KÜHLING, *B.* **27**, 568). — Nädelchen (aus Alkohol + Eisessig). F: 182—183°. Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, ziemlich leicht löslich in Äther und Benzol. Wird von heißer Salzsäure und konz. Kalilauge nicht angegriffen.

[1]) Das auffallende optische Verhalten der aktiven Isoamarine bedarf einer erneuten Untersuchung, da das von SNAPE (*Soc.* **77**, 784) benutzte Polarimeter keine genauen Ablesungen gestattete.

1.3 - Bis - [4 - amino - phenyl] - 2.4.5 - triphenyl - Δ^4 - imidazolin $C_{33}H_{28}N_4$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot NH_2) \\ \| \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot NH_2) \end{matrix} > CH\cdot C_6H_5$. *B.* Man behandelt 1.3-Bis-[4-nitro-phenyl]-2.4.5-triphenyl-Δ^4-imidazolin mit Zinn in heißer verdünnter Salzsäure (KÜHLING, *B.* **27**, 570). — Nadeln mit $2H_2O$ (aus verd. Alkohol). Schmilzt nach dem Entwässern bei 122—123°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr leicht in Äther. Wird durch Alkalien nicht verändert.

1.3-Bis-[4-nitro-phenyl]-2.4.5-tris-[3-nitro-phenyl]-Δ^4-imidazolin $C_{33}H_{21}O_{10}N_7$ = $\begin{matrix} O_2N\cdot C_6H_4\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2) \\ \| \\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2) \end{matrix} > CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 3-Nitrobenzaldehyd mit 4-Nitro-anilin in alkoh. Salzsäure (KÜHLING, *B.* **27**, 569). — Mikroskopische Nadeln (aus Alkohol + Eisessig). F: 227—228°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Benzol, sehr schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther.

1.2.3.4.5 - Pentakis - [4 - nitro - phenyl] - Δ^4 - imidazolin $C_{33}H_{21}O_{10}N_7$ = $\begin{matrix} O_2N\cdot C_6H_4\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2) \\ \| \\ O_2N\cdot C_6H_4\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2) \end{matrix} > CH\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 4-Nitrobenzaldehyd mit 4-Nitro-anilin in alkoh. Salzsäure (KÜHLING, *B.* **27**, 569). — Blaßgelbe, mikroskopische Nadeln (aus viel Eisessig). Schmilzt nicht bei 290°. Fast unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

4. ***6-Methyl-2.3-diphenyl-1.2-dihydro-chinoxalin*** $C_{21}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel. Vgl. a. No. 5.

$CH_3\cdot C_6H_3 <$ N=C·C_6H_5 / NH—CH·C_6H_5

1.6 - Dimethyl - 2.3 - diphenyl - 1.2 - dihydro - chinoxalin $C_{22}H_{20}N_2$ = $CH_3\cdot C_6H_3 < \begin{matrix} N{=\!=}C\cdot C_6H_5 \\ N(CH_3)\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Bei 5-stdg. Erhitzen von 3-Amino-4-methylamino-toluol mit Benzoin im Rohr auf 140° (O. FISCHER, *B.* **26**, 198). — Gelbe Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 135°. Die Lösungen fluorescieren gelbgrün. Bildet rote, gegen Wasser unbeständige Salze.

1 - Äthyl - 6 - methyl - 2.3 - diphenyl - 1.2 - dihydro - chinoxalin $C_{23}H_{22}N_2$ = $CH_3\cdot C_6H_3 < \begin{matrix} N{=\!=}C\cdot C_6H_5 \\ N(C_2H_5)\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Amino-4-äthylamino-toluol mit Benzoin im Rohr auf 140—150° (O. FISCHER, *B.* **26**, 203). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 129°. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther und Benzol. Die verd. Lösungen fluorescieren gelbgrün.

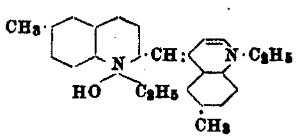
1 - p - Tolyl - 6 - methyl - 2.3 - diphenyl - 1.2 - dihydro - chinoxalin $C_{28}H_{24}N_2$ = $CH_3\cdot C_6H_3 < \begin{matrix} N{=\!=}C\cdot C_6H_5 \\ N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot CH\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von 3-Amino-4-p-toluidino-toluol mit Benzoin auf 180° (O. FISCHER, *B.* **24**, 721). — Hellgelbe Säulen (aus Ligroin). Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin. Die Lösungen in Äther und in Benzol fluorescieren gelbgrün. Die Lösung in verd. Salzsäure ist fuchsinrot.

5. ***6-Methyl-2.3-diphenyl-1.2(oder 3.4)-dihydro-chinoxalin*** $C_{21}H_{18}N_2$, Formel I oder II. *B.* Bei $2^1/_2$-stdg. Erhitzen von 3.4-Diamino-toluol mit Benzoin unter Druck auf 180° (O. FISCHER, *B.* **26**, 192). — Gelbe Nadeln oder Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 143°. — Wird von Ferrichlorid in alkoh. Lösung zu 6-Methyl-2.3-diphenylchinoxalin oxydiert.

I. $CH_3\cdot C_6H_3 <$ N=C·C_6H_5 / NH—CH·C_6H_5 II. $CH_3\cdot C_6H_3 <$ NH—CH·C_6H_5 / N=C·C_6H_5

6. ***[6-Methyl-chinolyl-(2)]-[6-methyl-1.4-dihydro-chinolyliden-(4)]-methan*** bezw. ***[6-Methyl-1.2-dihydro-chinolyliden-(2)]-[6-methyl-chinolyl-(4)]-methan*** $C_{21}H_{18}N_2$, Formel III bezw. IV.

III. [6-Methylchinolyl-(2)]·CH:[6-Methyl-1.4-dihydrochinolyliden-(4)] (NH) IV. [6-Methyl-1.2-dihydrochinolyliden-(2)] (NH):CH·[6-Methylchinolyl-(4)]



[1-Äthyl-6-methyl-chinolin-(2)]-[1-äthyl-6-methyl-chinolin-(4)]-methincyaninhydroxyd $C_{25}H_{28}ON_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{25}H_{27}N_2\cdot I$ (Orthochrom T). Zur Konstitution vgl. Mills, Wishart, *Soc.* 117 [1920], 579; Mills, Pope, *Photographic J.* 60 [1920], 185. *B.* Aus (nicht näher beschriebenem) 6-Methyl-chinolin-jodäthylat und 2.6-Dimethyl-chinolin-jodäthylat in heißer alkoholischer Kalilauge (Höchster Farbw., D. R. P. 167159; *C.* 1906 I, 799; *Frdl.* 8, 532; *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 923). Dunkelgrüne Prismen (aus Alkohol). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwerer in heißem, sehr schwer in kaltem Wasser mit rotvioletter Farbe (H. F.). Sensibilisierende und desensibilisierende Wirkung: Agfa, D. R. P. 158349; *C.* 1905 I, 707; *Frdl.* 8, 540; Eder, Lüppo-Cramer, Sensibilisierung und Desensibilisierung [Halle 1932], S. 282, 288, 301, 315.

5. Stammkerne $C_{22}H_{20}N_2$.

1. ***2.5-Bis-[4-methyl-styryl]-pyrazin*** $C_{22}H_{20}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2.5-Dimethyl-pyrazin mit p-Toluylaldehyd in Gegenwart von Zinkchlorid auf 170°, neben einer Verbindung vom Schmelzpunkt 112° [2-Methyl-5-[4-methyl-styryl]-pyrazin(?)] (Franke, *B.* 38, 3726). — Krystalle (aus Benzol). F: 238°. Löslich in Eisessig und Benzol, unlöslich in Alkohol und Wasser. — $C_{22}H_{20}N_2+HCl+{}^1/_2H_2O$. Hellrote Nadeln. Färbt sich bei ca. 160° gelb und schmilzt bei 240°. — $2C_{22}H_{20}N_2+HgCl_2$. Krystalle (aus Salzsäure). F: 231°. Löslich in Salzsäure. — $2C_{22}H_{20}N_2+2HCl+PtCl_4+2H_2O$. Rotbraunes, krystallinisches Pulver; Krystalle (aus Eisessig). F: 206°. Löslich in Eisessig.

$CH_3\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot C_4H_2N_2\cdot CH:CH\cdot C_6H_4\cdot CH_3$

2. ***4.5-Diphenyl-3-benzyl-Δ²-pyrazolin*** $C_{22}H_{20}N_2 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot HC\text{—}CH\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot C{:}N\cdot NH \end{array}$

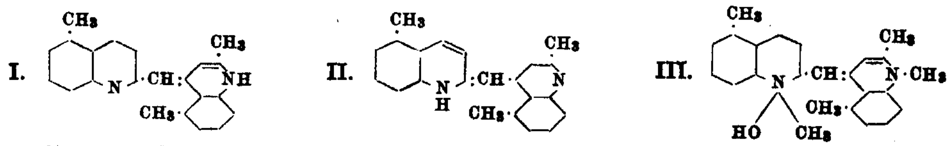
1.4-Diphenyl-5-[4-chlor-phenyl]-3-benzyl-Δ^2-pyrazolin $C_{28}H_{23}N_2Cl = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot HC\text{—}CH\cdot C_6H_4Cl \\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot C{:}N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Beim Kochen von α-Chlor-γ-oxo-β.δ-diphenyl-α-[4-chlor-phenyl]-butan (Bd. VII, S. 526) mit Phenylhydrazin in Alkohol-Essigsäure (Schimetschek, *M.* 27, 9). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 120—122°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rosa und wird auf Zusatz von Nitrit rotviolett, nach mehrstündigem Stehen blaugrün.

3. ***2-Äthyl-2.3-diphenyl-1.2-dihydro-chinoxalin*** $C_{22}H_{20}N_2$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4\langle\begin{array}{l} N{=}C\cdot C_6H_5 \\ NH\text{—}C(C_2H_5)\cdot C_6H_5 \end{array}$

2-Äthyl-1.2.3-triphenyl-1.2-dihydro-chinoxalin $C_{28}H_{24}N_2 = C_6H_4\langle\begin{array}{l} N{=}C\cdot C_6H_5 \\ N(C_6H_5)\cdot C(C_2H_5)\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Aus 1.2.3-Triphenyl-chinoxaliniumbromid und Äthylmagnesiumjodid in Äther (Freund, Richard, *B.* 42, 1114). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 198—199°. Schwer löslich in Alkohol; die Lösung fluoresciert. — Hydrochlorid. Rot. Wird leicht hydrolysiert.

4. ***[5-Methyl-chinolyl-(2)]-[2.5-dimethyl-1.4-dihydro-chinolyliden-(4)]-methan*** bezw. ***[5-Methyl-1.2-dihydro-chinolyliden-(2)]-[2.5-dimethyl-chinolyl-(4)]-methan*** $C_{22}H_{20}N_2$, Formel I bezw. II.



[1.5-Dimethyl-chinolin-(2)]-[1.2.5-trimethyl-chinolin-(4)]-methincyaninhydroxyd $C_{24}H_{26}ON_2$, Formel III, bezw. desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. Decker, Remfry, *B.* 38, 2775; Mills, Wishart, *Soc.* 117 [1920], 579; M., Pope, *Photographic J.* 60 [1920], 185. — Methylschwefelsaures Salz $C_{24}H_{25}N_2\cdot O\cdot SO_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von alkoh. Kalilauge auf das methylschwefelsaure Salze des 2.5-Dimethyl-chinolin-hydroxymethylats in der Wärme (Bayer & Co., D. R. P. 170049; *C.* 1906 I, 1857; *Frdl.* 8, 539). Stahlblauglänzende Krystalle (aus Alkohol oder Chloroform + Äther). Unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin, löslich in Chloroform, Aceton, Alkohol und Wasser; die Lösungen in verd. Säuren sind farblos. Wirkt sensibilisierend.

5. ***[6-Methyl-chinolyl-(2)]-[2.6-dimethyl-1.4-dihydro-chinolyliden-(4)]-methan*** bezw. ***[6-Methyl-1.2-dihydro-chinolyliden-(2)]-[2.6-dimethyl-chinolyl-(4)]-methan*** $C_{22}H_{20}N_2$, Formel I bezw. II.

[1.6-Dimethyl-chinolin-(2)]-[1.2.6-trimethyl-chinolin-(4)]-methincyaninhydroxyd $C_{24}H_{26}ON_2$, Formel III, bezw. desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. Mills, Wishart, *Soc.* **117** [1920], 579; Mills, Pope, *Photographic J.* **60** [1920], 185. — Methylschwefelsaures Salz $C_{24}H_{25}N_2\cdot O\cdot SO_2\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von alkoh. Kalilauge auf das methylschwefelsaure Salz des 2.6-Dimethyl-chinolin-hydroxymethylats (Bayer & Co., D. R. P. 170049; *C.* **1906** I, 1857; *Frdl.* **8**, 539). Dunkelgrüne Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Äther und Ligroin, schwer löslich in Alkohol und Chloroform, leichter in Wasser. Wirkt sensibilisierend.

[1-Äthyl-6-methyl-chinolin-(2)]-[1-äthyl-2.6-dimethyl-chinolin-(4)]-methincyaninhydroxyd $C_{26}H_{30}ON_2$, Formel IV, bezw. desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. Mills, Wishart, *Soc.* **117** [1920], 579; Mills, Pope, *Photographic J.* **60** [1920], 185. — p-Toluolsulfonsaures Salz $C_{26}H_{29}N_2\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen des p-toluolsulfonsauren Salzes des 2.6-Dimethyl-chinolin-hydroxyäthylats mit alkoh. Kalilauge (Bayer & Co., D. R. P. 170048; *C.* **1906** I, 1857; *Frdl.* **8**, 538). Grünglänzende Blättchen (aus verd. Methanol). Schwer löslich in Wasser. Wirkt sensibilisierend.

6. ***2.4.2'.4'-Tetramethyl-dichinolyl-(6.6')*** $C_{22}H_{20}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 2-tägigem Erhitzen von Benzidin mit Aceton in konz. Salzsäure im Rohr auf 180° (Schestopal, *B.* **20**, 2506). Man sättigt ein Gemisch aus Paraldehyd und Aceton in der Kälte mit Chlorwasserstoff, versetzt nach einem Tage mit etwas mehr als der theoretischen Menge Benzidin und mit konz. Salzsäure und erhitzt 5 Stdn. auf dem Wasserbad (Sch.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 232° (unkorr.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol. — $C_{22}H_{20}N_2 + 2HCl$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol. — $C_{22}H_{20}N_2 + 2HCl + 2ClI$. Fleischfarbene Nädelchen. — $C_{22}H_{20}N_2 + H_2SO_4$. Prismen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser mit stark blauer Fluorescenz, schwerer in Alkohol. — $C_{22}H_{20}N_2 + H_2Cr_2O_7$. Orangegelbe Nädelchen. Schwer löslich in heißem Wasser. — $2C_{22}H_{20}N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 110°). Rotgelbe Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser.

2.4.2'.4'-Tetramethyl-dichinolyl-(6.6')-bis-hydroxymethylat $C_{24}H_{28}O_2N_2$ = $(HO)(CH_3)NC_9H_4(CH_3)_2\cdot C_9H_4(CH_3)_2N(CH_3)\cdot OH$. — Dijodid $C_{24}H_{26}N_2I_2$. *B.* Beim Kochen von 2.4.2'.4'-Tetramethyl-dichinolyl-(6.6') mit Methyljodid in methylalkoholischer Lösung (Sch.). Gelbe Nadeln. Beginnt bei 270° unter Zersetzung zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

2.4.2'.4'-Tetramethyl-dichinolyl-(6.6')-bis-hydroxyäthylat $C_{26}H_{32}O_2N_2$ = $(HO)(C_2H_5)NC_9H_4(CH_3)_2\cdot C_9H_4(CH_3)_2N(C_2H_5)\cdot OH$. — Dijodid $C_{26}H_{30}N_2I_2$. *B.* Beim Kochen von 2.4.2'.4'-Tetramethyl-dichinolyl-(6.6') mit Äthyljodid in alkoh. Lösung (Sch.). Strohgelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 158°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser, unlöslich in Äther.

6. **2.4.5-Tri-p-tolyl-Δ²-imidazolin, p.p'.p''-Trimethyl-amarin** $C_{24}H_{24}N_2$ = $CH_3\cdot C_6H_4\cdot HC—N$, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot NH$ $>C\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Hydro-p-toluylamid (Bd. VII, S. 298) auf 130—140° (Gattermann, *A.* **347**, 365; Fürth, *M.* **27**, 841). — Säulen mit $^1/_2H_2O$ (aus Äther + Alkohol) (F.). Die wasserhaltige Substanz sintert bei 119° bis 120°, beginnt bei 126—127° zu schmelzen und ist bei 136° vollständig geschmolzen (F.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leichter in Aceton, Alkohol und Benzol (G.). Zeigt beim Erwärmen mit alkoh. Kali auf 70—75° Luminescenz (G.). — $C_{24}H_{24}N_2 + HCl$. Nadeln. F: ca. 295°. Schwer löslich in Wasser (G.). — $AgC_{24}H_{23}N_2$ (G.).

N-Nitrosoderivat $C_{24}H_{23}ON_3 = \begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot HC\text{——}N \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot N(NO) \end{matrix} \!\!>\! C\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Versetzen einer heißen, mit Essigsäure angesäuerten alkoholischen Lösung von salzsaurem p.p'.p''-Trimethyl-amarin mit Kaliumnitrit-Lösung (GATTERMANN, *A.* **347**, 367). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 147°.

7. Stammkerne $C_{25}H_{26}N_2$.

1. ***Phenyl-bis-[1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(6)]-methan, 6.6'-Benzal-bis-tetrahydrochinolin*** $C_{25}H_{26}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 1-stündigem Erwärmen von Tetrahydrochinolin mit Benzaldehyd und Zinkchlorid in absol. Alkohol auf dem Wasserbad (EINHORN, *B.* **19**, 1243). — Gelbe Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 152—153°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Benzol. — Gibt mit Oxydationsmitteln einen grünen Farbstoff.

H₂C—CH₂—, H₂C—NH— ... —CH(C₆H₅)— ... —CH₂—CH₂, NH—CH₂

2. ***Bis-[5.6.7.8-tetrahydro-carbazolyl-(3)]-methan*** $C_{25}H_{26}N_2$, s. nebenstehende Formel.

Bis-[9-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-carbazolyl-(3)]-methan $C_{27}H_{30}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Cyclohexanon auf 4.4'-Bis-[α-methyl-hydrazino]-diphenylmethan (Bd. XV, S. 588) in essigsaurer, etwas Schwefelsäure enthaltender Lösung (v. BRAUN, *B.* **41**, 2604). — F: 175°. Fast unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Pyridin und Chloroform; löslich in konzentrierten, unlöslich in verdünnten Säuren.

8. Stammkerne $C_{27}H_{30}N_2$.

1. ***Bis-[6-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-carbazolyl-(3)]-methan*** $C_{27}H_{30}N_2$, s. untenstehende Formel.

Bis-[6.9-dimethyl-5.6.7.8-tetrahydro-carbazolyl-(3)]-methan $C_{29}H_{34}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von 1-Methyl-cyclohexanon-(4) auf 4.4'-Bis-[α-methyl-hydrazino]-diphenylmethan in essigsaurer, etwas Schwefelsäure enthaltender Lösung (v. BRAUN, *B.* **41**, 2606). — F: 143°. Fast unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Pyridin und Chloroform; löslich in konzentrierten, unlöslich in verdünnten Säuren.

2. ***Bis-[7-methyl-5.6.7.8-tetrahydro-carbazolyl-(3)]-methan*** $C_{27}H_{30}N_2$, s. untenstehende Formel.

Bis-[7.9-dimethyl-5.6.7.8-tetrahydro-carbazolyl-(3)]-methan $C_{29}H_{34}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) und 4.4'-Bis-[α-methyl-hydrazino]-diphenylmethan in essigsaurer, etwas Schwefelsäure enthaltender Lösung (v. BRAUN, *B.* **41**, 2606). — F: 200°.

9. 2.4.5-Tris-[4-isopropyl-phenyl]-Δ^2-imidazolin, p.p'.p''-Triisopropyl-amarin

$C_{30}H_{36}N_2 = \begin{matrix} (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot HC\text{—}N \\ (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot NH \end{matrix} \!\!>\! C\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Cuminol mit wäßr. Ammoniak auf 120—200° (BORODIN, Ж. **5**, 387; *B.* **6**, 1253). Beim Erhitzen von Hydrocuminamid (B.). — Krystalle (aus Alkohol und Benzol). F: gegen 205° (unkorr.). Fast unlöslich in siedendem Wasser; 1 Tl. löst sich in 38 Tln. siedendem Alkohol, in 328 Tln. Alkohol bei 22°, in 287 Tln. Äther bei 22°; sehr leicht löslich in Benzol. — **Hydrochlorid.** F: 232° (unkorr.). Löslich in 385 Tln. siedendem Alkohol, unlöslich in Benzol. — **Sulfat.** Nadeln (aus schwefelsäurehaltigem Alkohol). F: 192°. 1 Tl. löst sich in 6277 Tln. siedendem Wasser, in 889 Tln. siedendem Alkohol und in 2497 Tln. Alkohol von 22°.

P. Stammkerne $C_nH_{2n-26}N_2$.

1. [Acenaphthyleno-1'.2':2.3-chinoxalin][1], **2.3-[Naphthylen-(1.8)]-chinoxalin, Benzo-[naphthylen-(1.8)]-pyrazin** $C_{18}H_{10}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Acenaphthenchinon mit salzsaurem o-Phenylendiamin in Eisessig (AMPOLA, RECCHI, *R. A. L.* [5] **8** I, 210). — Nadeln. F: 234°. Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in den üblichen Lösungsmitteln. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber, in konz. Salzsäure mit roter Farbe und wird auf Zusatz von Wasser unverändert gefällt. — Liefert mit überschüssigem Brom in Chloroform eine Verbindung $C_{18}H_{10}N_2Br_2$ (s. u.). — Die Salze sind wenig beständig und werden durch Wasser leicht hydrolysiert. — $C_{18}H_{10}N_2 + HCl$ (im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet). Intensiv gelbe Krystalle (aus verd. Salzsäure). Leicht zersetzlich. — $2C_{18}H_{10}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle (aus Alkohol). — Pikrat $C_{18}H_{10}N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Eisessig + Benzol). Leicht löslich in Eisessig, löslich in Benzol, schwer löslich in Äther.

Verbindung $C_{18}H_{10}N_2Br_2$. *B.* s. o. — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). Leicht löslich in siedender Essigsäure, schwer in Äther und Chloroform. Verliert beim Erhitzen auf 100° Brom unter Bildung von 2.3-[Naphthylen-(1.8)]-chinoxalin; die gleiche Zersetzung erfolgt in Wasser und Alkalien.

2. Stammkerne $C_{20}H_{14}N_2$.

1. ***1.4-Diphenyl-phthalazin*** $C_{20}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.2-Dibenzoyl-benzol und Hydrazinhydrat in alkoh. Lösung (GUYOT, CATEL, *C. r.* **140**, 1350; *Bl.* [3] **35**, 1139). — Blaßgelbe Blättchen. F: 192°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol (G., C., *Bl.* [3] **35**, 1139). — Liefert mit Platinchlorid in alkoh. Salzsäure eine in orangegelben Blättchen krystallisierende Verbindung $2C_{20}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ (?), die das Wasser erst im Vakuum bei 150° verliert und daher vielleicht als Chloroplatinat des 1.2-Dibenzoyl-benzol-monohydrazons aufgefaßt werden kann (G., C., *Bl.* [3] **35**, 1139).

2. ***2.4-Diphenyl-chinazolin*** $C_{20}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 2-Benzamino-benzophenon mit alkoh. Ammoniak auf 170° (BISCHLER, BARAD, *B.* **25**, 3091). — Nadeln (aus Alkohol). F: 119—120°. Löst sich bei 17° in 21,85 Tln. 94%igem Alkohol und in 15,64 Tln. Benzol. Ziemlich schwer löslich in Äther und Chloroform. Leicht löslich in heißer konzentrierter Salzsäure. — $2C_{20}H_{14}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rötliches Krystallpulver (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 180°. Schwer löslich in Alkohol. — Pikrat $C_{20}H_{14}N_2 + C_6H_3O_7N_3$ (über Schwefelsäure getrocknet). Strohgelbes Pulver. F: 192°.

3. ***2.3-Diphenyl-chinoxalin*** $C_{20}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. EINHORN, *A.* **295**, 198. — *B.* Aus o-Phenylendiamin und Benzil (HINSBERG, KÖNIG, *B.* **27**, 2181). Beim Erhitzen von Benzil mit salzsaurem o-Phenylendiamin auf 105° bis ca. 126° (WOLFF, *J. pr.* [2] **57**, 546). Neben 2.3-Diphenyl-1.2-dihydro-chinoxalin beim Erhitzen von o-Phenylendiamin mit Benzoin auf 160—170° (O. FISCHER, *B.* **24**, 720). Bei der Einw. von salzsaurem o-Phenylendiamin auf 1.3-Dimethyl-4.5-dioxy-4.5-diphenyl-imidazolidon-(2) (Syst. No. 3636) in heißem natriumacetathaltigem Eisessig (BILTZ, *A.* **368**, 261). — Nadeln (aus Alkohol). F: 126,2° (korr.) (W.). Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, mäßig löslich in Alkohol, kaum löslich in Wasser (H., K.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür in siedender Salzsäure 2.3-Diphenyl-1.2-dihydro-chinoxalin (H., K.). Beim Kochen von 2.3-Diphenyl-chinoxalin mit Natrium in Alkohol entstehen 2 stereoisomere 2.3-Diphenyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxaline (H., K.). — $C_{20}H_{14}N_2 + HCl$. Gelbliche Nadeln (H., K.).

2.3-Diphenyl-chinoxalin-mono-hydroxymethylat, 1-Methyl-2.3-diphenyl-chinoxaliniumhydroxyd bezw. 1-Methyl-2-oxy-2.3-diphenyl-1.2-dihydro-chinoxalin $C_{21}H_{18}ON_2$, Formel I bezw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I (KEHRMANN, WOULFSON, *B.* **32**, 1042; HANTZSCH, KALB, *B.* **32**, 3127). — *B.* Das Chlorid entsteht bei der Einw. von Benzil auf N-Methyl-o-phenylendiamin in alkoholisch-salzsaurer Lösung; es liefert mit Ammoniak die freie Base (KEHRMANN, MESSINGER,

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

B. **25**, 1632). — Citronengelber Niederschlag. Zersetzt sich bei 70°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol mit gelbgrüner, in Äther und Benzol mit blaugrüner Fluorescenz. Die orangerote Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Verdünnen gelb. — Nitrat $C_{21}H_{17}N_3 \cdot NO_3 + 3H_2O$ (über Ätzkalk getrocknet). Gelbe Blätter. F: ca. 120°. Schwer löslich.

2.3-Diphenyl-chinoxalin-mono-hydroxyphenylat, 1.2.3-Triphenyl-chinoxaliniumhydroxyd bezw. 2-Oxy-1.2.3-triphenyl-1.2-dihydro-chinoxalin $C_{26}H_{20}ON_2$, Formel I bezw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I (KEHRMANN, WOULFSON, *B.* **32**, 1042; HANTZSCH, KALB, *B.* **32**, 3127). — *B.* Das Chlorid entsteht beim Erwärmen von N-Phenyl-o-phenylendiamin mit Benzil in alkoholisch-salzsaurer Lösung auf dem Wasserbad; es liefert beim Behandeln mit Ammoniak (KEHRMANN, MESSINGER, *B.* **24**, 1240) oder Natronlauge (H., KALB) die freie Base. — Die Base bildet schwefelgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 134—135° (KE., M.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz (KE., M.), unlöslich in Wasser (H., KALB). Die gelbe alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Salzsäure vorübergehend blutrot und nimmt dann wieder die ursprüngliche Farbe an (KE., W.; KE., M.). Elektrolytische Leitfähigkeit des Chlorids bei 25°: H., KALB. Die bei 0° oder 25° mit der äquivalenten Menge Natronlauge versetzte Lösung des Chlorids reagiert sofort neutral und zeigt annähernd die Leitfähigkeit einer Natriumchlorid-Lösung von entsprechender Verdünnung und Temperatur (H., KALB). — Beim Aufkochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhält man 2-Acetoxy-1.2.3-triphenyl-1.2-dihydro-chinoxalin (Syst. No. 3517) (KE., W.). Das Bromid liefert beim Behandeln mit Äthylmagnesiumjodid in Äther 2-Äthyl-1.2.3-triphenyl-1.2-dihydro-chinoxalin (FREUND, RICHARD, *B.* **42**, 1114). — Chlorid $C_{26}H_{19}N_2 \cdot Cl$. Krystalle (H., KALB). — Nitrat $C_{26}H_{19}N_2 \cdot NO_3$. Schwefelgelbe, bitter schmeckende Nadeln. F: 172° (KE., NATCHEFF, *B.* **31**, 2425). Leicht löslich in Wasser (KE., N.). — $C_{26}H_{19}N_2 \cdot Cl + FeCl_3$ (bei 120°). Goldgelbe Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und in 10%iger Salzsäure; wird durch viel Wasser nicht hydrolysiert (KE., M.). — $2C_{26}H_{19}N_2 \cdot Cl + PtCl_4$ (bei 110°). Braungelbe Schuppen. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol (KE., M.).

6-Chlor-2.3-diphenyl-chinoxalin $C_{20}H_{13}N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-phenylendiamin-(1.2) mit Benzil auf 100° (O. FISCHER, LIMMER, *J. pr.* [2] **74**, 60). — Blättchen (aus Alkohol). F: 130°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol.

6-Chlor-2.3-diphenyl-chinoxalin-hydroxyphenylat-(4), 6-Chlor-2.3.4-triphenyl-chinoxaliniumhydroxyd bezw. 7-Chlor-2-oxy-1.2.3-triphenyl-1.2-dihydro-chinoxalin $C_{26}H_{19}ON_2Cl$, Formel III bezw. IV. Die Konstitution der Base entspricht der Formel IV, die der Salze der Formel III (vgl. dazu KEHRMANN, WOULFSON, *B.* **32**, 1042; HANTZSCH, KALB, *B.* **32**, 3127). — *B.* Das salzsaure Salz entsteht beim Kochen von salzsaurem N[2]-Phenyl-4-chlor-phenylendiamin-(1.2) mit Benzil in alkoholischer, etwas Salzsäure enthaltender Lösung; man fällt die freie Base mit Ammoniak und reinigt über das Eisenchlorid-Doppelsalz (JACOBSON, STRÜBE, *A.* **303**, 310). — Gelbe Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 164—166°. Leicht löslich in Chloroform und heißem Alkohol. Die alkoh. Lösung zeigt eine intensive grüne Fluorescenz, die auf Zusatz von Mineralsäuren verschwindet; löst sich in konz. Salzsäure mit orangeroter, in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe; beide Lösungen werden auf Zusatz von Wasser gelb.

5.7-Dibrom-2.3-diphenyl-chinoxalin $C_{20}H_{12}N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3.5-Dibrom-phenylendiamin-(1.2) mit Benzil in alkoh. Lösung (JACKSON, RUSSE, *Am.* **35**, 153). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 149—150°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Aceton und heißem Eisessig oder Methanol, unlöslich in Wasser und Ligroin. Schwer löslich in konz. Salzsäure. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blutrot.

5.8-Dibrom-2.3-diphenyl-chinoxalin $C_{20}H_{12}N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3.6-Dibrom-phenylendiamin-(1.2) mit Benzil in konzentrierter alkoholischer Lösung (CALHANE, WHEELER, *Am.* **22**, 457). — Nadeln (aus Alkohol + wenig Benzol). F: 215—216°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, Aceton und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Ligroin und Eisessig, fast unlöslich in kaltem Methyl- oder Äthylalkohol. Leicht löslich in konz. Schwefelsäure mit hellroter Farbe. Die Lösung in konz. Salpetersäure ist citronengelb.

5.6.7-Tribrom-2.3-diphenyl-chinoxalin $C_{20}H_{11}N_2Br_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Benzil auf 3.4.5-Tribrom-phenylendiamin-(1.2) in Alkohol + Eisessig (JACKSON, FISKE, *Am.* **30**, 79). — Ziegelrotes Pulver. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Äther und Aceton, schwer löslich in Methyl- oder Äthylalkohol und Eisessig, unlöslich in Ligroin und Wasser.

6-Nitro-2.3-diphenyl-chinoxalin $C_{20}H_{13}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 4-Nitro-phenylendiamin-(1.2) mit Benzil in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad (HINSBERG, *A.* **292**, 254). — Blättchen (aus Alkohol). F: 188°. Leicht löslich in Chloroform, mäßig in Alkohol und Benzol, kaum in kaltem Wasser. Fällt aus der roten Lösung in konz. Schwefelsäure auf Zusatz von Wasser unverändert aus. — Liefert bei vorsichtiger Reduktion mit Zinn und Salzsäure 6-Amino-2.3-diphenyl-chinoxalin (Syst. No. 3724).

6-Nitro-2.3-diphenyl-chinoxalin-hydroxyphenylat-(1), 6-Nitro-1.2.3-triphenyl-chinoxaliniumhydroxyd bezw. 6-Nitro-2-oxy-1.2.3-triphenyl-1.2-dihydro-chinoxalin $C_{26}H_{19}O_3N_3$, Formel I bezw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I (vgl. dazu KEHRMANN, WOULFSON, *B.* **32**, 1042; HANTZSCH, KALB, *B.* **32**, 3127; BRAND, WILD, *B.* **56** [1923], 106, 107). — *B.* Das Sulfat entsteht bei längerer Einw. von konz. Schwefelsäure auf Benzil-mono-[5-nitro-2-anilino-anil] (Bd. XIII, S. 30); man verdünnt die erhaltene Lösung mit Wasser und fällt die freie Base mit Ammoniak (KEHRMANN, NATCHEFF, *B.* **31**, 2428; vgl. B., WILD). — Citronengelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 161°; löst sich mit grünlichgelber Farbe in Alkohol, Äther und Benzol; die Lösungen in den beiden letzten Lösungsmitteln zeigen grüne Fluorescenz; unlöslich in Wasser (KEHRM., N.).

2-Phenyl-3-[4(?)-nitro-phenyl]-chinoxalin-hydroxyphenylat-(1 oder 4), 1.2 (oder 1.3)-Diphenyl-3 (oder 2)-[4(?)-nitro-phenyl]-chinoxaliniumhydroxyd bezw. 2-Oxy-1.2 (oder 1.3)-diphenyl-3 (oder 2)-[4(?)-nitro-phenyl]-1.2-dihydro-chinoxalin $C_{26}H_{19}O_3N_3$, Formel III bezw. IV oder V bezw. VI. Die Konstitution der Base entspricht der Formel IV oder VI, die der Salze der Formel III oder V (vgl. Zitat im vorangehenden Artikel). — *B.* Das Eisenchlorid-Doppelsalz entsteht beim Erhitzen von salzsaurem N-Phenyl-o-phenylendiamin mit (4?)-Nitro-benzil (F: 130°) in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad und Versetzen mit Eisenchlorid-Lösung; es liefert mit wäßr. Ammoniak die freie Base (KEHRMANN, NATCHEFF, *B.* **31**, 2426). — Ziegelrote Flocken mit $^1/_2H_2O$ oder wasserfreie, orangegelbe Nadeln (aus Alkohol) vom Schmelzpunkt 169°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol mit orangegelber Farbe, unlöslich in Wasser. Die Lösung in Benzol zeigt goldgelbe Fluorescenz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blutrot und wird auf Zusatz von Wasser goldgelb. — $C_{26}H_{18}O_2N_3 \cdot Cl + FeCl_3$ (bei 100°). Strohgelbe Krystalle (aus Eisessig). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig mit gelber Farbe.

4. ***α-[Chinolyl-(2)]-β-[chinolyl-(6)]-äthylen*** $C_{20}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von α-[4-Amino-phenyl]-β-[chinolyl-(2)]-äthylen (Bd. XXII, S. 472) mit Glycerin, konz. Schwefelsäure und 2-Nitro-phenol (BULACH, *B.* **22**, 287). — Nadeln (aus Benzol). F: 146—147°. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol, Benzol und Ligroin. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 150° α-[Chinolyl-(2)]-β-[chinolyl-(6)]-äthan. Gibt mit Brom in Eisessig α.β-Dibrom-α-[chinolyl-(2)]-β-[chinolyl-(6)]-äthan.

5. ***α-[Chinolyl-(2)]-β-[chinolyl-(7)]-äthylen*** $C_{20}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von α-[3-Amino-phenyl]-β-[chinolyl-(2)]-äthylen (Bd. XXII, S. 472) mit Glycerin, konz. Schwefelsäure und 2-Nitro-phenol (WARTANIAN, *B.* **23**, 3650). — Gelbes Öl. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin und Äther.

Mono-hydroxymethylat $C_{21}H_{18}ON_2 = NC_9H_6 \cdot CH:CH \cdot C_9H_6N(CH_3) \cdot OH$. — **Jodid** $C_{21}H_{17}N_2 \cdot I$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von α-[Chinolyl-(2)]-β-[chinolyl-(7)]-äthylen mit Methyljodid in Methanol (W., *B.* **23**, 3650). Goldgelbe Nädelchen mit $1^1/_2 H_2O$ (aus Methanol), die über Schwefelsäure das Krystallwasser verlieren. F: 225—226°. Leicht löslich in heißem Wasser, Methanol, Äthylalkohol und Chloroform, schwer in Äther, unlöslich in Benzol und Ligroin. Liefert mit Brom in Chloroform α.β-Dibrom-α-[chinolyl-(2)]-β-[chinolyl-(7)]-äthanjodmethylat.

6. ***9.10-Dihydro-2.3; 6.7-dibenzo-phenazin, Dihydro-lin.-dinaphthazin*** $C_{20}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Naphthylendiamin-(2.3) und 2.3-Dioxy-naphthalin im Kohlendioxyd-Strom auf 180° (HINSBERG, *A.* **319**, 266). — Gelbliches Krystallpulver, das bei 300° noch nicht schmilzt. Kaum löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Oxydation mit Kaliumdichromat in heißer Essigsäure oder mit Chromschwefelsäure in Eisessig: H.

NH
NH

7. ***9.10-Dihydro-1.2; 6.7-dibenzo-phenazin, Dihydro-lin.-ang.-dinaphthazin*** $C_{20}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Naphthylendiamin-(1.2) und 2.3-Dioxy-naphthalin im Kohlendioxyd-Strom auf 180° (HINSBERG, *A.* **319**, 264). — Hellgelbe Krystalle, die oberhalb 300° schmelzen. Äußerst schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot; auf Zusatz von Wasser fallen braune Flocken aus. — Oxydiert sich schon an der Luft, schneller in warmem, Kaliumdichromat enthaltendem Eisessig zu dem entsprechenden Dinaphthazin.

NH
NH

8. ***9.10-Dihydro-1.2; 7.8-dibenzo-phenazin, Dihydro-symm.-diang.-dinaphthazin*** $C_{20}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel.

N-Acetylderivat $C_{22}H_{16}ON_2 = HNC_{20}H_{12}N \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von symm.-diang. Dinaphthazin mit Zink in Eisessig + Acetanhydrid (O. FISCHER, STRAUS, *B.* **41**, 399). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 228°.

NH
NH

9. ***9.10-Dihydro-1.2; 3.4-dibenzo-phenazin, 1.4-Dihydro-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin]*** [1]) $C_{20}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel.

NH
NH

9-Phenyl-9.10-dihydro-1.2; 3.4-dibenzo-phenazin, 1-Phenyl-1.4-dihydro-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin] [1]) („N-Phenyl-dihydrophenanthrophenazin") $C_{26}H_{18}N_2 = C_{14}H_8<\frac{NH}{N(C_6H_5)}>C_6H_4$. Zur Konstitution vgl. HINSBERG, *B.* **42**, 3334. — *B.* Beim Behandeln von 9-Phenyl-1.2;3.4-dibenzo-phenaziniumchlorid mit Zinnchlorür und Salzsäure (H., GARFUNKEL, *A.* **292**, 268; H.). — Gelbliche Nadeln oder Prismen (aus Chloroform). F: 231—232° (H.). Ziemlich leicht löslich in Äther und Chloroform, sehr schwer in Alkohol (H., G.). — Oxydiert sich in Lösungen an der Luft zu 9-Phenyl-1.2;3.4-dibenzo-phenaziniumhydroxyd (H., G.). Wird bei 5 Min. langem Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht verändert, bei 6-stündigem Kochen in 10-Phenyl-9-acetyl-9.10-dihydro-1.2;3.4-dibenzo-phenazin (S. 317) übergeführt (H., G.; H.). — Gibt mit konz. Salzsäure ein nahezu farbloses, an der Luft unbeständiges Hydrochlorid, das sich in Eisessig farblos auflöst. Fügt man zu dieser Lösung eine Spur Eisenchlorid, so entsteht eine blauviolette Färbung, welche auf Zusatz von mehr Eisenchlorid in Gelbbraun übergeht; die Lösung enthält dann nur noch das 9-Phenyl-1.2;3.4-dibenzo-phenaziniumchlorid (H., G.).

9.10-Diphenyl-9.10-dihydro-1.2; 3.4-dibenzo-phenazin, 1.4-Diphenyl-1.4-dihydro-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin] [1]) $C_{32}H_{22}N_2 = C_{14}H_8<\frac{N(C_6H_5)}{N(C_6H_5)}>C_6H_4$. *B.* Bei der Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf 9-Phenyl-1.2;3.4-dibenzo-phenaziniumbromid in Äther (FREUND, RICHARD, *B.* **42**, 1116). — Fast farblose Stäbchen (aus Chloroform + Alkohol). F: 243°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Eisessig. Besitzt keine basischen Eigenschaften.

10-Phenyl-9-benzyl-9.10-dihydro-1.2; 3.4-dibenzo-phenazin, 4-Phenyl-1-benzyl-1.4-dihydro-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin] [1]) $C_{33}H_{24}N_2 = C_{14}H_8<\frac{N(C_6H_5)}{N(CH_2 \cdot C_6H_5)}>C_6H_4$. *B.* Neben 9-Phenyl-11-benzyl-9.11-dihydro-1.2;3.4-dibenzo-

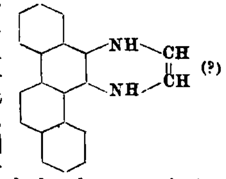
[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

phenazin (S. 342) bei der Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf 9-Phenyl-1.2;3.4-dibenzo-phenaziniumbromid in Äther (FREUND, RICHARD, *B.* **42**, 1117). Beim Erhitzen von 9-Phenyl-11-benzyl-9.11-dihydro-1.2;3.4-dibenzo-phenazin auf 120—130° (F., R.). — Farblose Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 185°. Bildet keine Salze.

9-Acetyl-9.10-dihydro-1.2;3.4-dibenzo-phenazin $C_{22}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. HINSBERG, *B.* **42**, 3334. — *B.* Bei allmählichem Eintragen von Natriumamalgam in eine Lösung von 1.2;3.4-Dibenzo-phenazin in viel Essigsäureanhydrid zuerst unter Abkühlung, schließlich unter Erwärmen (H., GARFUNKEL, *A.* **292**, 265). — Blaßgelbe Blättchen (aus Alkohol oder starker Essigsäure). F: 252° (H., G.). Mäßig löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser (H., G.). Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit bräunlichroter Farbe; beim Verdünnen der Lösung entsteht ein violetter Niederschlag (H., G.). Geht in heißer konzentrierter Schwefelsäure oder bei Einw. von salpetriger Säure in 1.2;3.4-Dibenzo-phenazin über (H., G.).

10-Phenyl-9-acetyl-9.10-dihydro-1.2;3.4-dibenzo-phenazin, 4-Phenyl-1-acetyl-1.4-dihydro-[phenanthreno-9′.10′:2.3-chinoxalin] $C_{28}H_{20}ON_2$ = $C_{14}H_8{<}^{N(C_6H_5)}_{N(CO\cdot CH_3)}{>}C_6H_4$. *B.* Bei 6-stündigem Kochen von 9-Phenyl-9.10-dihydro-1.2;3.4-dibenzo-phenazin mit Essigsäureanhydrid (HINSBERG, *B.* **42**, 3335). — Nadeln (aus Alkohol). F: 196—197°. Mäßig löslich in heißem Alkohol. — Spaltet die Acetylgruppe beim Kochen mit konz. Salzsäure und Alkohol unter Bildung von 9-Phenyl-9.10-dihydro-1.2;3.4-dibenzo-phenazin ab.

10. ***1.4(?)-Dihydro-[(benzo-1′.2′:5.6)-(naphtho-2″.1″:7.8)-chinoxalin]*** [1]), ***1.4(?)-Dihydro-[chryseno-1′.2′:2.3-pyrazin]*** [1]) $C_{20}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Chrysochinon mit Äthylendiamin in Alkohol (MASON, *Soc.* **63**, 1289). — Braunrote Krystalle (aus Aceton + Wasser). F: 132—133°. Leicht löslich in Benzol und Aceton, schwer in Alkohol, Äther und Petroläther. — Gibt bei der Oxydation mit Eisenchlorid [Chryseno-1′.2′;2.3-pyrazin] (S. 330). — Löst sich in kalter konzentrierter Salzsäure mit dunkelbrauner, allmählich in Goldgelb übergehender Farbe. Die blaue Lösung in kalter konzentrierter Schwefelsäure wird beim Kochen braun.



11. ***1.4-Dihydro-2.3;6.7-dibenzo-1.8-phenanthrolin(?), 9.10-Dihydro-[chinolino-3′.2′:1.2(?)-acridin]*** [1]), ***Dihydrochinacridin von Ullmann, Maag*** $C_{20}H_{14}N_2$, Formel I. Zur Konstitution vgl. LEŚNIAŃSKI, *B.* **51** [1918], 697. — *B.* Aus dem Chinacridon der Formel II (Syst. No. 3603) durch Behandeln mit Natrium in siedendem Alkohol oder Destillieren über Zinkstaub (ULLMANN, MAAG, *B.* **40**, 2522). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 243°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Benzol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Sehr leicht löslich in Essigsäure. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und fluoresciert grün; auf Zusatz von wenig Wasser wird die Lösung blau. Die alkoh. Lösung wird auf Zusatz von Salzsäure intensiv blau. Wird in essigsaurer Lösung durch Brom oder Eisenchlorid oxydiert. — $C_{20}H_{14}N_2 + HCl$. Stahlblaue Krystalle. Löslich in siedendem Alkohol mit blauer, in schwach angesäuertem heißem Wasser mit violetter Farbe.

12. ***2.7-Dimethyl-4.5-o-phenylen-1.8-phenanthrolin*** $C_{20}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1.4-Diamino-anthrachinon (Bd. XIV, S. 197) mit Aceton und Natronlauge im Autoklaven auf 125° (BAYER & Co., D. R. P. 185548; *C.* **1907** II, 863; *Frdl.* **9**, 730).

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

3. Stammkerne $C_{21}H_{16}N_2$.

1. *2.4.5-Triphenyl-imidazol, 2.4.5-Triphenyl-glyoxalin, Lophin* $C_{21}H_{16}N_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C — N \\ C_6H_5\cdot C\cdot NH \end{matrix} \rangle C\cdot C_6H_5$. Das Mol.-Gew. wurde vaporimetrisch bestimmt (E. FISCHER, TROSCHKE, *B.* **13**, 710). — *B.* Neben 2.4.6-Triphenyl-1.3.5-triazin in geringer Menge beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Schwefelstickstoff N_4S_4 (FRANCIS, DAVIS, *Soc.* **85**, 261). Neben Amarin beim Erhitzen des Ammoniumsalzes der benzaldehydschwefligen Säure mit Kalk auf ca. 200° (GÖSSMANN, *A.* **93**, 329). Beim Einleiten von Ammoniak in eine warme alkoholische Lösung von Benzil und Benzaldehyd (RADZISZEWSKI, *B.* **15**, 1493). Bei der trocknen Destillation von Hydrobenzamid (LAURENT, *J. pr.* [1] **35**, 455; RADZISZEWSKI, *B.* **10**, 70). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von mit Chlorwasserstoff gesättigtem Hydrobenzamid bis auf 230° (EKMAN, *A.* **112**, 155, 163). Beim Schmelzen von Hydrobenzamid mit Kaliumhydroxyd (RAU, *B.* **14**, 444; vgl. ROCHLEDER, *A.* **41**, 90, 93). Beim Erhitzen von Benzoin mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° (JAPP, WILSON, *Soc.* **49**, 825, 831; vgl. LAURENT, *J. pr.* [1] **36**, 5; *Berzelius' Jahresber.* **26**, 667; ERDMANN, *A.* **135**, 182). Beim Kochen äquimolekularer Mengen von salzsaurem Benzamidin, Benzoin und Natriumhydroxyd in 50%igem Alkohol (KULISCH, *M.* **17**, 302). Bei der Destillation von Dibenzylamin und Tribenzylamin (BRUNNER, *A.* **151**, 133, 135). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Tribenzylamin mit Natrium auf 190—200° (JACKSON, WING, *B.* **19**, 900). Aus Amarin (S. 304) bei der trocknen Destillation (FOWNES, *A.* **54**, 368) oder beim Kochen mit Chromtrioxyd in Eisessig (E. FISCHER, TROSCHKE, *B.* **13**, 708). Aus Isoamarin (S. 308) beim Erhitzen unter vermindertem Druck (SNAPE, BROOKE, *Soc.* **75**, 211). Aus 2.4.6-Triphenyl-1.3.5-triazin (Syst. No. 3818) beim Erwärmen mit Zinkstaub und Essigsäure (RADZISZEWSKI, *B.* **15**, 1493). — *Darstellung* aus Hydrobenzamid durch trockne Destillation: PINNER, *B.* **35**, 4140. — Nadeln (aus Alkohol). F: 275° (RAD., *B.* **10**, 71; K.). Sublimierbar (EK., *A.* **112**, 162). Unzersetzt destillierbar (L., *J. pr.* [1] **35**, 456). Ist tribolumineseent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 54). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2585,9 kcal/Mol (DELÉPINE, *C. r.* **125**, 180; *A. ch.* [7] **16**, 226). 100 Tle. absol. Alkohol lösen bei 21° 0,91 Tle., bei Siedetemperatur 2,75 Tle. Lophin; 100 Tle. Äther lösen bei 21° 0,32 Tle. Lophin (EK., *A.* **112**, 176). Schwer löslich in Wasser (EK., *A.* **112**, 163). Bläut in alkoh. Lösung Lackmuspapier nicht (L., *J. pr.* [1] **35**, 456). — Bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig erhält man Benzamid und Dibenzamid (F., T., *B.* **13**, 708). Liefert beim Erhitzen mit konz. Jodwasserstoffsäure und rauchender Salzsäure in Gegenwart von rotem Phosphor auf 300° Benzoesäure (JAPP, *B.* **15**, 2417; vgl. F., T., *B.* **13**, 710). Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge an der Luft Benzoesäure und Ammoniak; diese Reaktion ist von Chemiluminescenz begleitet (RAD., *B.* **10**, 71). Beim Erwärmen mit Kalilauge unter Luftausschluß entstehen Benzylalkohol und Benzoesäure (RAD., *B.* **15**, 1494). Verhalten bei der Einw. von Brom: F., T. — $C_{21}H_{16}N_2 + HCl$. Krystalle. F: 155° (BRUNNER, *A.* **151**, 136; vgl. ATKINSON, GÖSSMANN, *A.* **97**, 288). — $C_{21}H_{16}N_2 + 2HCl$ (B.). — $C_{21}H_{16}N_2 + HI$. Nadeln. Löslich in Alkohol und Äther (A., G.). — $C_{21}H_{16}N_2 + HNO_3 + H_2O$. Blätter. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (LAURENT, *J. pr.* [1] **35**, 458). — $C_{21}H_{16}N_2 + AgNO_3$. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol (A., G.). — $2C_{21}H_{16}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 5H_2O$. Gelber Niederschlag (B.). Über ein wasserfreies Salz vgl. L. — Verbindung mit Dimethylsulfat $C_{21}H_{16}N_2 + C_2H_6O_4S + 2H_2O$. Prismen (aus Alkohol oder aus Benzol + Ligroin). Schmilzt wasserfrei bei 115—117° (Zers.) (PINNER, *B.* **35**, 4141). Schwer löslich in Wasser.

Über eine mit Lophin isomere Verbindung $C_{21}H_{16}N_2$ vgl. bei Hydrobenzamid, Bd. VII, S. 216.

Lophindisulfonsäure $C_{21}H_{16}O_6N_2S_2 = C_{21}H_{14}N_2(SO_3H)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Lophin mit Schwefelsäuremonohydrat auf 160—170° (E. FISCHER, TROSCHKE, *B.* **13**, 709). — Flockige Masse. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Bleibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 200° unverändert. Wird von Natriumamalgam in alkal. Lösung zu Lophin reduziert. — $NaC_{21}H_{15}O_6N_2S_2 + 2H_2O$ (bei 100°). Nadeln. Sehr schwer löslich in Alkohol und Wasser.

N.N'-Dimethyl-lophiniumhydroxyd $C_{23}H_{22}ON_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot N(CH_3)(OH) \\ C_6H_5\cdot C —— N(CH_3) \end{matrix} \rangle C\cdot C_6H_5$. — Jodid $C_{23}H_{21}N_2\cdot I$. *B.* Durch Erhitzen von Lophin mit Methyljodid und Methanol auf 120—130° (O. FISCHER, RÖMER, *J. pr.* [2] **73**, 441). F: 266°. Sehr schwer löslich in Wasser, mäßig in Alkohol. Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol N.N'-Dimethyl-α.α'-diphenyl-äthylendiamin (Bd. XIII, S. 250).

N-Äthyl-lophin $C_{23}H_{20}N_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C —— N \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_2H_5) \end{matrix} \rangle C\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Diäthyl-lophiniumhydroxyd (S. 319) über den Schmelzpunkt (KULISCH, *M.* **17**, 305; vgl.

KÜHN, *A*. **122**, 326). — Prismen (aus Alkohol). F: 234°. — Wird durch Erwärmen mit alkoh. Kalilauge in Benzoesäure, Äthylamin und Ammoniak gespalten. — $2C_{23}H_{20}N_2 + 2HCl + PtCl_4$.

N.N'-Diäthyl-lophiniumhydroxyd $C_{25}H_{26}ON_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot N(C_2H_5)(OH) \\ \| \\ C_6H_5\cdot C\text{———}N(C_2H_5) \end{matrix} \!\!> C\cdot C_6H_5$. *B*. Das Jodid entsteht aus Lophin durch Erhitzen mit Äthyljodid auf 100° (KÜHN, *A*. **122**, 326; KULISCH, *M*. **17**, 303). — Jodid $C_{25}H_{25}N_2\cdot I$. Blättchen (aus Alkohol). Löslich in Wasser und Alkohol (Kü.). Geht beim Erhitzen in N-Äthyl-lophin über (Ku.; vgl. Kü.). — Nitrat $C_{25}H_{25}N_2\cdot NO_3$. Krystalle. F: 190° (Kü.). — $C_{25}H_{25}N_2\cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln (Kü.).

N-Benzyl-lophin $C_{28}H_{22}N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\text{————}N \\ \| \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5) \end{matrix} \!\!> C\cdot C_6H_5$. *B*. Aus Lophin durch Kochen mit Benzylchlorid (JAPP, DAVIDSON, *Soc*. **67**, 39). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Benzil mit Benzylamin in Gegenwart von Zinkchlorid auf 100° (J., D.). Beim Erhitzen des Dichromats des N.N'-Dibenzyl-amariniumchlorids auf den Schmelzpunkt (J., MOIR, *Soc*. 77, 616). — Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). F: 165° (J., D.). Leicht löslich in Benzol (J., D.). Unlöslich in verd. Säuren (J., D.). — $2C_{28}H_{22}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 3C_2H_6O$. Orangefarbene Prismen (aus Alkohol) (J., D.).

N.N'-Dibenzyl-lophiniumhydroxyd bezw. **1.3-Dibenzyl-2-oxy-2.4.5-triphenyl-Δ^4-imidazolin** $C_{35}H_{30}ON_2$, Formel I bezw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. — *B*. Das Chlorid entsteht aus Lophin durch Kochen

I. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5)(OH) \\ \| \\ C_6H_5\cdot C\text{———}N(CH_2\cdot C_6H_5) \end{matrix} \!\!> C\cdot C_6H_5$ II. $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5) \\ \| \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(CH_2\cdot C_6H_5) \end{matrix} \!\!> C(C_6H_5)\cdot OH$.

mit Benzylchlorid (JAPP, DAVIDSON, *Soc*. **67**, 39), aus N-Benzyl-lophin durch Kochen mit Benzylchlorid (J., D.), durch Erhitzen von Benzil mit Benzylamin in Gegenwart von Zinkchlorid auf 100° (J., D.), aus dem Dichromat des N.N'-Dibenzyl-amariniumchlorids durch Kochen mit Eisessig und rauchender Salzsäure (J., MOIR, *Soc*. 77, 616); man erhält die freie Base aus dem Chlorid durch Erwärmen mit alkoh. Kalilauge (J., D.). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 170°. Leicht löslich in siedendem Benzol, schwer in Alkohol. Wird in Benzol-Lösung an der Luft zum Teil zu Benzoesäure oxydiert; liefert bei der Einw. von Benzoesäure das Benzoat des 1.3-Dibenzyl-2-benzoyloxy-2.4.5-triphenyl-Δ^4-imidazolins (Syst. No. 3517). — Chlorid $C_{35}H_{29}N_2\cdot Cl$. Krystalle (aus Alkohol). F: 253° (J., D.). Leicht löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Benzol und Wasser. — Nitrat $C_{35}H_{29}N_2\cdot NO_3$. Krystalle. F: 208° (J., D.). — $2C_{35}H_{29}N_2\cdot Cl + ZnCl_2$. Krystalle (aus Alkohol), krystallisiert mit Krystalläther aus Äther. F: 248° (J., D.). — $2C_{35}H_{29}N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Prismen. Zersetzt sich allmählich bei 80° (J., D.).

4.5-Diphenyl-2-[3-nitro-phenyl]-imidazol, m-Nitro-lophin $C_{21}H_{15}O_2N_3$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\text{—}N \\ \| \\ C_6H_5\cdot C\cdot NH \end{matrix} \!\!> C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B*. Durch Erhitzen von Benzil mit 3-Nitro-benzaldehyd und überschüssigem 10%igem Ammoniak im Rohr auf 180° (TROEGER, *J. pr*. [2] **64**, 532). — Gelbe Nädelchen. Ist bei 295° noch nicht geschmolzen. Fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

4.5-Diphenyl-2-[4-nitro-phenyl]-imidazol, p-Nitro-lophin $C_{21}H_{15}O_2N_3$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C\text{—}N \\ \| \\ C_6H_5\cdot C\cdot NH \end{matrix} \!\!> C\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B*. Durch Erhitzen von Benzil mit 4-Nitro-benzaldehyd und überschüssigem 10%igem Ammoniak im Rohr auf mindestens 180° (T., *J. pr*. [2] **64**, 540). — Rot.

x.x.x-Trinitro-lophin $C_{21}H_{13}O_6N_5 = C_{21}H_{13}(NO_2)_3N_2$. *B*. Beim Kochen von Lophin mit Salpetersäure (LAURENT, *J. pr*. [1] **35**, 459). — Gelbes Krystallpulver mit 2 H_2O. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol. Löslich in Kalilauge.

2. ***6-Methyl-2.3-diphenyl-chinoxalin*** $C_{21}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B*. Aus 3.4-Diamino-toluol durch Erwärmen mit Benzil in Alkohol (HINSBERG, *A*. **237**, 339), durch Erhitzen mit Desylanilin (Bd. XIV, S. 103) auf 180° (BISCHLER, FIREMAN, *B*. **26**, 1348) oder durch Kochen mit 4.5-Dioxy-4.5-diphenyl-imidazolidon-(2) (Syst. No. 3636) und alkoh. Salzsäure (BILTZ, *A*. **368**, 260). — Prismen oder Blättchen (aus Alkohol). F: 114—115° (BILTZ), 111° (H.). Unzersetzt destillierbar (H.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Wasser (H.). Ist eine schwache Base (H.).

[Formel: CH_3-substituierter Chinoxalinring mit N, N und zwei C_6H_5]

4-p-Tolyl-6-methyl-2.3-diphenyl-chinoxaliniumhydroxyd bezw. 4-p-Tolyl-3-oxy-6-methyl-2.3-diphenyl-3.4-dihydro-chinoxalin $C_{28}H_{24}ON_2$, Formel I bezw. II. Zur Konstitution vgl. KEHRMANN, WOULFSON, *B.* **32**, 1042; HANTZSCH, KALB, *B.* **32**, 3128. — *B.* Das Chlorid entsteht beim Kochen von 4-Amino-3-p-toluidino-toluol mit Benzil in wäßrig-alkoholischer Salzsäure; man erhält die freie Base aus dem Chlorid bei der Einw. von Ammoniak (TÄUBER, *B.* **25**, 1023). — Grünlichgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 173° (T.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser (T.). Die alkoh. Lösung fluoresciert grün (T.).

4-[2-Äthoxy-phenyl]-6-methyl-2.3-diphenyl-chinoxaliniumhydroxyd bezw. 4-[2-Äthoxy-phenyl]-3-oxy-6-methyl-2.3-diphenyl-3.4-dihydro-chinoxalin $C_{29}H_{26}O_2N_2$, Formel III bezw. IV. Zur Konstitution vgl. KEHRMANN, WOULFSON, *B.* **32**, 1043; HANTZSCH, KALB, *B.* **32**, 3128. — *B.* Das Chlorid entsteht aus salzsaurem 2′-Äthoxy-6-amino-3-methyl-diphenylamin durch Kochen mit Benzil in Alkohol; man erhält die freie Base aus dem Chlorid durch Behandeln mit Ammoniak (JACOBSON, HUBER, *A.* **369**, 18). — Gelbliche Täfelchen (aus Alkohol). F: 140—142° (J., H.). Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol und Chloroform (J., H.). Zeigt in verdünnter alkoholischer Lösung grüne Fluorescenz (J., H.). Löslich in konz. Salzsäure mit orangeroter, in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe; auf Zusatz von Wasser schlägt die Farbe nach Hellgelb um (J., H.).

4-[4-Dimethylamino-phenyl]-6-methyl-2.3-diphenyl-chinoxaliniumhydroxyd bezw. 4-[4-Dimethylamino-phenyl]-3-oxy-6-methyl-2.3-diphenyl-3.4-dihydro-chinoxalin $C_{29}H_{27}ON_3$, Formel V bezw. VI. Zur Konstitution vgl. KEHRMANN, WOULFSON, *B.* **32**, 1043; HANTZSCH, KALB, *B.* **32**, 3128. — *B.* Das Chlorid entsteht aus 6-Amino-4′-dimethylamino-3-methyl-diphenylamin durch Kochen mit Benzil in wäßrig-alkoholischer Salzsäure; man erhält die freie Base aus dem Chlorid durch Behandeln mit Ammoniak (BOYD, *Soc.* **65**, 886). — Gelbe Prismen (aus Chloroform + Alkohol). F: 173° (Zers.) (B.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter, in konz. Salzsäure und in Salpetersäure mit orangegelber Farbe, die auf Zusatz von Wasser nach Gelb umschlägt (B.).

8-Brom-6-methyl-2.3-diphenyl-chinoxalin $C_{21}H_{15}N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von 5-Brom-3.4-diamino-toluol und Benzil (HARTMANN, *B.* **23**, 1050). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153—154°.

3. *α-[Chinolyl-(2)]-γ-[1.2-dihydro-chinolyliden-(2)]-propylen* $C_{21}H_{16}N_2$, Formel VII.

Bis-[1-äthyl-chinolin-(2)]-trimethincyaninhydroxyd $C_{25}H_{26}ON_2$, Formel VIII. Zur Konstitution vgl. MILLS, POPE, *Photographic J.* **60** [1920], 254; M., HAMER, *Soc.* **117** [1920], 1550. — Jodid (Pinacyanol, Sensitol Red) $C_{25}H_{25}N_2 \cdot I$. *B.* Beim Erwärmen von Chinaldin-jodäthylat in Gegenwart von Chinolin-jodäthylat mit Formaldehyd in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (Höchster Farbw., D. R. P. 172118; *C.* **1906** II, 650; *Frdl.* **8**, 534; *Schultz, Tab.* 7. Aufl., No. 924) oder in Natriumsulfit-Lösung (H. F., D. R. P. 178688; *C.* **1907** I, 779; *Frdl.* **8**, 536); der Formaldehyd läßt sich ersetzen durch Glyoxylsäure in verd. Soda-Lösung unter gleichzeitiger Luftoxydation (H. F., D. R. P. 189942; *C.* **1907** II, 2011; *Frdl.* **9**, 280) oder durch Chloroform in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (H. F., D. R. P. 200207; *C.* **1908** II, 367; *Frdl.* **9**, 281). Beim Erhitzen von Chinaldin-jodäthylat mit Formaldehyd und verd. Natronlauge in Pyridin (H. F., D. R. P. 172118) oder mit Glyoxylsäure in verd. Soda-Lösung und nachfolgender Oxydation mit Kaliumpersulfat (H. F., D. R. P. 189942). Metallisch grünglänzende Krystalle (aus Methanol). Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Pyridin mit tiefblauer Farbe (H. F., D. R. P. 172118). Sensibilisiert Halogensilber-Emulsionen gegen rotes Licht (H. F., D. R. P. 172118; vgl. EDER, LÜPPO-CRAMER, Sensibilisierung und Desensibilisierung [Halle 1932], S. 53, 215).

4. *α-[Chinolyl-(2)]-β-[2-methyl-chinolyl-(6)]-äthylen* $C_{21}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel.

Verbindung von Bulach. *B.* Durch Erhitzen von α-[4-Amino-phenyl]-β-[chinolyl-(2)]-äthylen (Bd. XXII, S. 472) mit Paraldehyd und konz. Salzsäure auf 150° (BULACH, *B.* **22**, 289). — Rötliche Blätter (aus Ligroin). F: 157,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwerer in Benzol und Ligroin.

Verbindung von Miller, Kinkelin. *B.* Beim Erhitzen von Chinaldin mit Chinaldinaldehyd-(6) auf 150° (MILLER, KINKELIN, *B.* **18**, 3238). — Gelbe Flocken (aus Essigsäure + Ammoniak). Schmilzt oberhalb 300°. Fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löslich in Anilin und Chinaldin.

5. *α-[Chinolyl-(2)]-β-[2-methyl-chinolyl-(5 oder 7)]-äthylen* $C_{21}H_{16}N_2$, Formel I oder II. *B.* Aus α-[3-Amino-phenyl]-β-[chinolyl-(2)]-äthylen durch Erhitzen mit Paraldehyd in konz. Salzsäure auf 150° (WARTANIAN, *B.* **23**, 3652). — Zähflüssige, gelbe Masse. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin. — $C_{21}H_{16}N_2 + HNO_3 + 1^1/_2 H_2O$. Rötlichgelbe Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 135—136° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in Alkohol und Chloroform.

6. *11-Methyl-9.11-dihydro-1.2;3.4-dibenzo-phenazin* $C_{21}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel (R=H).

9-Phenyl-11-methyl-9.11-dihydro-1.2;3.4-dibenzo-phenazin („N-Phenyl-α-methyl-dihydrophenanthrophenazin") $C_{27}H_{20}N_2$, s. nebenstehende Formel ($R = C_6H_5$). *B.* Aus Flavindulinbromid (S. 327) durch Einw. von Methylmagnesiumjodid in Äther (FREUND, RICHARD, *B.* **42**, 1116). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 176°. — Gibt mit Salzsäure und Bromwasserstoffsäure rote, krystallisierte Salze, die beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol leicht hydrolysiert werden.

4. Stammkerne $C_{22}H_{18}N_2$.

1. *3.4.6-Triphenyl-1.2-dihydro-pyridazin* $C_{22}H_{18}N_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C:C(C_6H_5)\cdot NH \\ HC:C(C_6H_5)\cdot NH \end{matrix}$. *B.* Aus ω-Desyl-acetophenon durch Kochen mit Hydrazin in Essigsäure (SMITH, *A.* **289**, 316). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 186—188°; beginnt bei 190° sich zu zersetzen. Löslich in siedendem Benzol und siedendem Eisessig, fast unlöslich in kaltem Alkohol, Benzol und Eisessig, unlöslich in Ligroin und in verd. Säuren. — Liefert bei der Destillation oder bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig 3.4.6-Triphenylpyridazin.

1.3.4.6-Tetraphenyl-1.2-dihydro-pyridazin $C_{28}H_{22}N_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot C:C(C_6H_5)\cdot NH \\ HC:C(C_6H_5)\cdot N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von ω-Desyl-acetophenon mit Phenylhydrazin in Eisessig (SMITH, *Soc.* **57**, 647; *A.* **289**, 325). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 149°. Sehr leicht löslich in heißem Eisessig, löslich in Äther, Benzol und siedendem Alkohol. — Liefert bei der trocknen Destillation 1.3.4-Triphenyl-pyrazol. Liefert bei der Reduktion mit Natrium und siedendem Amylalkohol zwei Verbindungen vom Schmelzpunkt 212° bezw. 157°. Liefert beim Kochen mit verd. Salpetersäure eine Verbindung $C_{28}H_{21}O_3N_3$(?) (s. u.). Bei der Einw. von Kaliumnitrit in Essigsäure entsteht eine Verbindung $C_{28}H_{23}O_2N_3$ (s. u.).

Verbindung $C_{28}H_{23}O_2N_3$. *B.* Aus 1.3.4.6-Tetraphenyl-1.2-dihydro-pyridazin bei der Einw. von Kaliumnitrit in Essigsäure (SMITH, *A.* **289**, 328). — Nadeln (aus Alkohol). F: 262° (Zers.). Sehr leicht löslich in Eisessig, sehr schwer in Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroin und in Alkalien. — Bei der Einw. von Salpetersäure entsteht die Verbindung $C_{28}H_{21}O_3N_3$ (?) (s. u.). Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge eine bei 133° schmelzende Verbindung.

Verbindung $C_{28}H_{21}O_3N_3$(?). *B.* Bei kurzem Kochen von 1.3.4.6-Tetraphenyl-1.2-dihydro-pyridazin oder der Verbindung $C_{28}H_{23}O_2N_3$ (s. o.) mit verd. Salpetersäure (SMITH, *A.* **289**, 331). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 255° (Zers.).

2-Benzoyl-1.3.4.6-tetraphenyl-1.2-dihydro-pyridazin $C_{35}H_{26}ON_2$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot C:C(C_6H_5)\cdot N\cdot CO\cdot C_6H_5\\ HC:C(C_6H_5)\cdot N\cdot C_6H_5\end{array}$. *B.* Aus 1.3.4.6-Tetraphenyl-1.2-dihydro-pyridazin durch Erhitzen mit Benzoylchlorid in Eisessig auf 100° (SMITH, *A.* **289**, 328). — Nädelchen (aus Eisessig). F: 139—140°.

2. ***3.4.6-Triphenyl-x.x-dihydro-pyridazin*** $C_{22}H_{18}N_2 = N_2C_4H_3(C_6H_5)_3$. *B.* Aus α.β-Dibenzoyl-styrol vom Schmelzpunkt 129° durch Erwärmen mit Hydrazin in Essigsäure auf 100° (JAPP, WOOD, *Soc.* **87**, 708). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 181,5—182,5° (Zers.). — Wird am Licht gelb.

3. ***2.4.6-Triphenyl-1.6-dihydro-pyrimidin*** $C_{22}H_{18}N_2$ = $HC<\begin{array}{l}C(C_6H_5)\text{——}N\\ CH(C_6H_5)\cdot NH\end{array}>C\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von Benzamidin mit γ-Brom-α-oxo-α.γ-diphenyl-propan in Chloroform auf 100° (KUNCKELL, SARFERT, *B.* **35**, 3169). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 186—187°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

4. ***2.3.5-Triphenyl-5.6-dihydro-pyrazin*** $C_{22}H_{18}N_2 = N<\begin{array}{l}C(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5)\\ CH(C_6H_5)\text{—}CH_2\end{array}>N$. *B.* Durch Kochen von α-Phenyl-äthylendiamin mit Benzil in Alkohol (FEIST, ARNSTEIN, *B.* **28**, 3173). — Bronzefarbene Blättchen (aus wäßr. Aceton). F: 149°.

5. ***4.5-Diphenyl-2-o-tolyl-imidazol, 4.5-Diphenyl-2-o-tolyl-glyoxalin*** $C_{22}H_{18}N_2 = \begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\text{—}N\\ C_6H_5\cdot C\cdot NH\end{array}>C\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Sättigen einer alkoh. Lösung von Benzil und o-Toluylaldehyd mit Ammoniak (RADZISZEWSKI, *C.* **1909** I, 1883). — Krystalle. F: 252°. Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — $C_{22}H_{18}N_2 + HCl$. F: 120°. — $2C_{22}H_{18}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 225°.

1-Methyl-4.5-diphenyl-2-o-tolyl-imidazol $C_{23}H_{20}N_2 = \begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\text{——}N\\ C_6H_5\cdot C\cdot N(CH_3)\end{array}>C\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.5-Diphenyl-2-o-tolyl-imidazol durch Erwärmen mit Methyljodid in Alkohol RADZISZEWSKI, *C.* **1909** I, 1884). — F: 259°. Löslich in Alkohol.

6. ***4.5-Diphenyl-2-m-tolyl-imidazol, 4.5-Diphenyl-2-m-tolyl-glyoxalin*** $C_{22}H_{18}N_2 = \begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\text{—}N\\ C_6H_5\cdot C\cdot NH\end{array}>C\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Durch Sättigen einer alkoh. Lösung von Benzil und m-Toluylaldehyd mit Ammoniak (RADZISZEWSKI, *C.* **1909** I, 1884). — Nadeln. F: ca. 300°. — $C_{22}H_{18}N_2 + HCl$. Nadeln. F: 125°. — Chloroplatinat. Gelb. F: 230° (Zers.).

1-Äthyl-4.5-diphenyl-2-m-tolyl-imidazol $C_{24}H_{22}N_2$ = $\begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\text{——}N\\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_2H_5)\end{array}>C\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.5-Diphenyl-2-m-tolyl-imidazol durch Erwärmen mit Äthyljodid in Alkohol (RADZISZEWSKI, *C.* **1909** I, 1884). — Schmilzt oberhalb 310°.

7. ***4.5-Diphenyl-2-p-tolyl-imidazol, 4.5-Diphenyl-2-p-tolyl-glyoxalin*** $C_{22}H_{18}N_2 = \begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\text{—}N\\ C_6H_5\cdot C\cdot NH\end{array}>C\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* In geringer Menge beim Sättigen einer alkoh. Lösung von Benzil und p-Toluylaldehyd mit Ammoniak (RADZISZEWSKI, *C.* **1909** I, 1884). Beim Erhitzen von Benzil, p-Toluylaldehyd und Ammoniumcarbonat mit wenig Alkohol im Rohr auf 180° (R.). — Krystalle. F: 233°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther. — $C_{22}H_{18}N_2 + HCl$. F: 120°. Löslich in Alkohol. — Chloroplatinat. Zersetzt sich bei ca. 250°.

1-Methyl-4.5-diphenyl-2-p-tolyl-imidazol $C_{23}H_{20}N_2 = \begin{array}{l}C_6H_5\cdot C\text{——}N\\ C_6H_5\cdot C\cdot N(CH_3)\end{array}>C\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 4.5-Diphenyl-2-p-tolyl-imidazol durch Erwärmen mit Methyljodid in Alkohol (RADZISZEWSKI, *C.* **1909** I, 1884). — Gelblich. F: 217°. Löslich in Alkohol und Äther.

8. ***11-Äthyl-9.11-dihydro-1.2; 3.4-dibenzo-phenazin*** $C_{22}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel (R = H).

[Formel: C_2H_5, N(R), C, N]

9-Phenyl-11-äthyl-9.11-dihydro-1.2; 3.4-dibenzo-phenazin („N-Phenyl-α-äthyl-dihydrophenanthrophenazin") $C_{28}H_{22}N_2$, s. nebenstehende Formel ($R = C_6H_5$). *B.* Aus Flavindulinbromid (S. 327) und Äthylmagnesiumbromid in Äther (FREUND, RICHARD,

B. **42**, 1114). — Gelbe Stäbchen (aus Alkohol oder Ligroin). F: 172°. — Hydrochlorid. Rote Krystalle. F: ca. 196°. Wird beim Erwärmen mit Wasser oder Alkohol hydrolysiert. — Hydrobromid. Rot. F: 190°.

5. α-[6-Methyl-chinolyl-(2)]-γ-[6-methyl-1.2-dihydro-chinolyliden-(2)]-propylen $C_{23}H_{20}N_2$, Formel I.

I. CH_3·[Chinolin-Ring, NH]:CH·CH:CH·[Chinolin-Ring]·CH_3 II. CH_3·[Chinolin-Ring, N·C_2H_5]:CH·CH:CH·[Chinolin-Ring, N(HO)C_2H_5]·CH_3

Bis-[1-äthyl-6-methyl-chinolin-(2)]-trimethincyaninhydroxyd $C_{27}H_{30}ON_2$, Formel II. Zur Konstitution vgl. Mills, Pope, *Photographic J.* **60** [1920], 254, 257; M., Hamer, *Soc.* **117** [1920], 1550. — Jodid $C_{27}H_{29}N_2 \cdot I$. *B.* Bei der Einw. von Formaldehyd auf 2.6-Dimethyl-chinolin-jodäthylat in Gegenwart von Chinolin-chlormethylat in siedender verdünnter Natronlauge (Höchster Farbw., D. R. P. 172118; *C.* **1906** II, 650; *Frdl.* **8**, 534). Krystalle (aus Alkohol oder Methanol). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser mit grünblauer Farbe. Sensibilisiert Halogensilber-Emulsionen gegen rotes Licht.

6. Stammkerne $C_{24}H_{22}N_2$.

1. ***2.4.5-Tri-p-tolyl-imidazol, 2.4.5-Tri-p-tolyl-glyoxalin, p.p'.p''-Trimethyl-lophin*** $C_{24}H_{22}N_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C_6H_4\cdot C{-}N \\ CH_3\cdot C_6H_4\cdot C\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!C\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Hydro-p-toluylamid (Bd. VII, S. 298) (Gattermann, *A.* **347**, 367; Fürth, *M.* **27**, 843). Aus 2.4.6-Tri-p-tolyl-1.3.5-triazin (Syst. No. 3818) bei der Einw. von Zinkstaub in siedendem Eisessig (Piepes-Poratyński, *C.* **1900** II, 477). — Nadeln (aus Äther). F: 234° (G.), 235° (F.), 234—235° (P.-P.). Unlöslich in Wasser (G.; P.-P.), schwer löslich in Äther, leichter in Benzol und Aceton (G.). 100 Tle. Alkohol lösen bei 16° 2,8 Tle., bei Siedetemperatur 9,9 Tle. (P.-P.). — Zeigt beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge Chemiluminescenz (G.; P.-P.). — Acetat. Oktaeder. F: 97° (G.).

2. ***6-tert.-Butyl-2.3-diphenyl-chinoxalin*** $C_{24}H_{22}N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Shoesmith, Mackie, *Soc.* **1929**, 476. — *B.* Aus 3.4-Diamino-1-tert.-butyl-benzol und Benzil in Alkohol (Gelzer, *B.* **20**, 3257; **21**, 2952). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 144° (G.), 146—147° (Sh., M., Priv.-Mitt.). Sehr leicht löslich in Benzol, Äther und Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht in Alkohol, unlöslich in Wasser (G., *B.* **20**, 3257). — $2C_{24}H_{22}N_2 + HCl$. Grünliches Krystallpulver. Wird durch Wasser, Alkohol und Benzol zersetzt (G., *B.* **20**, 3258).

[Formel: $(CH_3)_3C$·[Chinoxalin-Ring]·C_6H_5, ·C_6H_5]

8-Brom-6-tert.-butyl-2.3-diphenyl-chinoxalin $C_{24}H_{21}N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Brom-3.4-diamino-1-tert.-butylbenzol und Benzil in Alkohol-Eisessig (Gelzer, *B.* **21**, 2956). — Nädelchen (aus Alkohol). F: 172°.

[Formel: $(CH_3)_3C$·[Chinoxalin-Ring, Br]·C_6H_5, ·C_6H_5]

8-Nitro-6-tert.-butyl-2.3-diphenyl-chinoxalin $C_{24}H_{21}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-3.4-diamino-1-tert.-butylbenzol und Benzil in Essigsäure (Jedlicka, *J. pr.* [2] **48**, 107). — Blättchen. F: 195—196°. Leicht löslich in Benzol, sehr schwer in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

[Formel: $(CH_3)_3C$·[Chinoxalin-Ring, O_2N]·C_6H_5, ·C_6H_5]

7. 6-tert.-Amyl-2.3-diphenyl-chinoxalin $C_{25}H_{24}N_2$, Formel III.

8-Nitro-6-tert.-amyl-2.3-diphenyl-chinoxalin $C_{25}H_{23}O_2N_3$, Formel IV. *B.* Aus 5-Nitro-3.4-diamino-1-tert.-amyl-benzol und Benzil in Eisessig (Anschütz, Rauff, *A.* **327**, 215). — Nadeln (aus Alkohol). F: 189—190°.

III. $C_2H_5\cdot C(CH_3)_2$·[Chinoxalin-Ring]·C_6H_5, ·C_6H_5 IV. $C_2H_5\cdot C(CH_3)_2$·[Chinoxalin-Ring, O_2N]·C_6H_5, ·C_6H_5

8. **3-Phenyl-5.6-bis-[4-isopropyl-phenyl]-1.2-dihydro-pyridazin** $C_{28}H_{30}N_2 = \begin{array}{l} HC{=\!=}C(C_6H_5){-\!-}NH \\ (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C:C[C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2]\cdot NH \end{array}$.

2.3-Diphenyl-5.6-bis-[4-isopropyl-phenyl]-1.2-dihydro-pyridazin $C_{34}H_{34}N_2 = \begin{array}{l} HC{=\!=}C(C_6H_5){-\!-}N\cdot C_6H_5 \\ (CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot C:C[C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2]\cdot NH \end{array}$. *B.* Beim Kochen von ms-Phenacyl-desoxy-cuminoin (Bd. VII, S. 833) mit Phenylhydrazin in Eisessig (SMITH, *B.* **26**, 64; *A.* **289**, 323). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 162—163°. Löslich in Benzol, Äther und siedendem Eisessig.

Q. Stammkerne $C_nH_{2n-28}N_2$.

1. Stammkerne $C_{20}H_{12}N_2$.

1. *3.4; 5.6-Dibenzo-phenazon, [Dinaphtho-2'.1':3.4; 1''.2'':5.6-pyridazin]* [1]) $C_{20}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Kochen von 2-Nitro-naphthalin mit Zinkstaub in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (MEISENHEIMER, WITTE, *B.* **36**, 4154, 4156, 4158, 4162). Aus 3.4;5.6-Dibenzo-phenazon-9-oxyd beim Kochen mit Zinkstaub in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (M., W., *B.* **36**, 4157, 4164, 4173). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 267—268°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln mit grüner Fluorescenz. Leicht löslich in konz. Salzsäure mit roter Farbe. — Liefert beim Kochen mit Zinkstaub in Eisessig 2.2'-Diamino-dinaphthyl-(1.1'). — Hydrochlorid. Rote Nadeln. Leicht hydrolysierbar. — $2C_{20}H_{12}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Nadeln.

3.4;5.6-Dibenzo-phenazon-9-oxyd $C_{20}H_{12}ON_2 = \begin{array}{l} C_{10}H_6\cdot N:O \\ C_{10}H_6\cdot N \end{array}$ [2]). *B.* Neben 2.2'-Azoxy-naphthalin beim Behandeln von 2-Nitro-naphthalin mit Zinnchlorür in wäßrig-alkoholischer Natronlauge (M., W., *B.* **36**, 4157, 4163). Neben anderen Verbindungen beim Erwärmen von 2-Nitro-naphthalin mit 27%iger methylalkoholischer Kalilauge auf 55° (M., W., *B.* **36**, 4166, 4173). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 247—248° (Zers.). Schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge 3.4;5.6-Dibenzo-phenazon.

2. *[Naphtho-2'.3':1.2-phenazin]* [1]), *[Anthraceno-1'.2':2.3-chinoxalin]* [1]) („1.2-Anthraphenazin") $C_{20}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei kurzem Erwärmen von Anthrachinon-(1.2) mit o-Phenylendiamin in Eisessig (LAGODZINSKI, *A.* **342**, 64, 83). — Dunkelgelbe Blättchen (aus Benzol). F: 221—222°. Löslich in den meisten Lösungsmitteln. Die äther. Lösung fluoresciert grünlichgelb. — Hydrochlorid. Kirschrot. Wird durch Wasser hydrolysiert.

3. *1.2; 6.7-Dibenzo-phenazin, [Dinaphtho-1'.2':2.3; 2''.3'':5.6-pyrazin]* [1]), *lin.-ang. Dinaphthazin, lin.-ang. Naphthazin* $C_{20}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerer Einw. von Naphthochinon-(1.2) auf Naphthylendiamin-(2.3) in Eisessig (O. FISCHER, ALBERT, *B.* **29**, 2087). Bei kurzem Erwärmen von 9.10-Dihydro-1.2;6.7-dibenzo-phenazin mit Kaliumdichromat in Eisessig (HINSBERG, *A.* **319**, 265). — Braungelbe Nadeln (aus Nitrobenzol), braunrote Nadeln (aus Chloroform). F: 247° (unkorr.) (H.). Nicht unzersetzt sublimierbar (F., A.). Schwer löslich in Alkohol, heißem Chloroform, Benzol und Eisessig (F., A.). Die Lösung in Eisessig ist gelbrot und fluoresciert nicht (F., A.). Die verd. Lösung in Benzol zeigt gelbgrüne bis gelbe Fluorescenz (F., A.; H.). Die verd. Lösung in Chloroform fluoresciert gelb (H.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe (F., A.; H.). — Liefert beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholisch-ammoniakalische Lösung 9.10-Dihydro-1.2;6.7-dibenzo-phenazin (H.). Beim Erwärmen mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht ein schwarzviolettes, chinhydronartiges Produkt (H.). Ist gegen konz. Salzsäure, gegen Benzolsulfinsäure und gegen Anilin beständig (H.).

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.
[2]) Vgl. zu dieser Formulierung Bd. XVI, S. 620.

4. ***1.2;7.8-Dibenzo-phenazin, [Dinaphtho-1'.2':2.3; 2''.1'':5.6-pyrazin]***[1]**, *symm.-diang. Dinaphthazin, symm.-diang. Naphthazin*** $C_{20}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 1.2;5.6-Dibenzo-phenazin bei der Kondensation von Naphthochinon-(1.2) mit Naphthylendiamin-(1.2) in essigsaurer Lösung (O. FISCHER, STRAUS, *B.* **41**, 399, 400). In geringer Menge neben 3-β-Naphthylamino-1.2;7.8-dibenzo-phenazin bei mehrstündigem Kochen von Naphthochinon-(1.2)-imid-(2)-oxim-(1) mit β-Naphthylamin und β-Naphthylamin-hydrochlorid in Alkohol (F., JUNK, *B.* **26**, 184; F., ALBERT, *B.* **29**, 2086). Beim Erhitzen von 1-Benzolazo-naphthylamin-(2) mit β-Naphthol (ULLMANN, ANKERSMIT, *B.* **38**, 1816). Beim Erwärmen von N-Nitroso-β.β-dinaphthylamin mit Eisessig auf 60—70° (F., J., *B.* **26**, 186). Bei der Destillation von 1-Amino-[di-naphthyl-(2)-amin] über Bleioxyd (F., EILLES, *J. pr.* [2] **79**, 568). Beim Erwärmen von 1-Benzolazo-[di-naphthyl-(2)-amin] mit Salzsäure (MATTHES, *B.* **23**, 1333; F., ST., *B.* **41**, 399). Bei der Zinkstaub-Destillation von 3-Oxy-1.2;7.8-dibenzo-phenazin oder seinem Hydrochlorid (F., HEPP, *A.* **272**, 350; F., AL., *B.* **29**, 2086, 2088, 2090), von Anhydro-[10-phenyl-3-oxy-1.2;7.8-dibenzo-phenaziniumhydroxyd] (Naphthindon; Syst. No. 3519) (F., H., *A.* **256**, 249; **262**, 241 Anm.; **272**, 333) oder von Anhydro-[10-α-naphthyl-3-oxy-1.2;7.8-dibenzo-phenaziniumhydroxyd] (Naphthylnaphthindon) (F., H., *A.* **286**, 234). — Gelbe Nadeln (aus Benzol, Alkohol oder Essigsäure). F: 242—243° (M.), 243° (F., H., *A.* **272**, 350; F., ST.; F., EI.). Schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in heißem Benzol (U., AN.). Die Lösungen in Alkohol, Benzol und Pyridin fluorescieren blau; die essigsaure Lösung fluoresciert grün (M.; F., J.; F., ST.; U., AN.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist im auffallenden Licht tiefblau, im durchfallenden Licht rot (F., ST.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromessigsäure unter Zusatz von Acetanhydrid 3.4-Dioxo-3.4-dihydro-1.2;7.8-dibenzo-phenazin (Syst. No. 3604) (F., SCHINDLER, *B.* **41**, 390). Beim Kochen mit Zinkstaub, Eisessig und Acetanhydrid entsteht das N-Acetylderivat des 9.10-Dihydro-1.2;7.8-dibenzo-phenazins (F., ST.).

1.2;7.8-Dibenzo-phenazin-hydroxymethylat-(10), 10-Methyl-1.2;7.8-dibenzo-phenaziniumhydroxyd („Methyldinaphthazoniumhydroxyd") $C_{21}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. KEHRMANN, DARDEL, *B.* **55** [1922], 2353. — Jodid $C_{21}H_{15}N_2\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 1.2;7.8-Dibenzo-phenazin mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf 160—170° (O. FISCHER, JUNK, *B.* **26**, 187). Hellbraune Nadeln. Löslich in Alkohol und Eisessig mit hellgelber Farbe und grüner Fluorescenz.

1.2;7.8-Dibenzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-1.2;7.8-dibenzo-phenaziniumhydroxyd („Phenyldinaphthazoniumhydroxyd") $C_{26}H_{18}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Die Salze entstehen aus den Salzen des 3-Amino-1.2;7.8-dibenzo-phenazin-hydroxyphenylats-(10) durch Diazotieren und Eingießen der Diazoniumsalz-Lösung in Alkohol (KEHRMANN, SUTHERST, *B.* **32**, 943). — Chlorid $C_{26}H_{17}N_2\cdot Cl$ (bei 120°). Rotbraune, goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Alkohol mit orangeroter Farbe und gelbgrüner Fluorescenz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau. — Nitrat. Orangerote Nadeln oder grüne Körner (aus Alkohol). — $2C_{26}H_{17}N_2\cdot Cl + PtCl_4$ (bei 120°). Braune, goldglänzende Blättchen. Unlöslich in Wasser.

3-Chlor-1.2;7.8-dibenzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-chlor-1.2;7.8-dibenzo-phenaziniumhydroxyd („Chlorphenylnaphthazoniumhydroxyd") $C_{26}H_{17}ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erwärmen von Anhydro-[10-phenyl-3-oxy-1.2;7.8-dibenzo-phenaziniumhydroxyd] (Naphthindon) mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid (O. FISCHER, HEPP, *B.* **33**, 1497). — Chlorid, Naphthindondichlorid $C_{26}H_{16}ClN_2\cdot Cl$. Rotgelbe, grün glänzende Nadeln (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit gelbroter Farbe und gelbgrüner Fluorescenz. Die Lösung in konz. Salzsäure ist gelb, die Lösung in konz. Schwefelsäure grünblau. — Nitrat $C_{26}H_{16}ClN_2\cdot NO_3$. Grüne Blättchen. Leicht löslich in Alkohol.

5. ***1.2;5.6-Dibenzo-phenazin, [Dinaphtho-1'.2':2.3; 1''.2'':5.6-pyrazin]***[1]**, *asymm.-diang. Dinaphthazin, asymm.-diang. Naphthazin*** $C_{20}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht in geringer Menge aus 1-Nitro-naphthalin beim Erhitzen mit Zinkstaub (DOER, *B.* **3**, 291; **10**, 772; KLOBUKOWSKI, *B.* **10**, 573; WITT, *B.* **19**, 2794, 2796) oder Destillieren mit Kalk (LAURENT, *A. ch.*

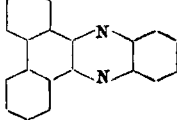
[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

[2] **59**, 383; KLO., *B.* **10**, 574; vgl. WITT, *B.* **19**, 2794). Neben anderen Verbindungen beim Erwärmen von 2-Nitro-naphthalin mit 27%iger methylalkoholischer Kalilauge auf 55° (MEISENHEIMER, WITTE, *B.* **36**, 4167, 4172). In geringer Menge beim Schmelzen von Naphthochinon-(1.2) mit Ammoniumacetat (JAPP, BURTON, *Soc.* **51**, 100). Neben 1.2;7.8-Dibenzophenazin bei der Kondensation von Naphthochinon-(1.2) mit Naphthylendiamin-(1.2) in essigsaurer Lösung (WITT, *B.* **19**, 2795; O. FISCHER, STRAUS, *B.* **41**, 399, 400). Neben 3-Amino-1.2;7.8-dibenzo-phenazin aus Naphthochinon-(1.2)-imid-(2)-oxim-(1), α-Naphthylamin und salzsaurem α-Naphthylamin beim Erhitzen auf 100—110° oder besser beim Kochen in alkoh. Lösung (O. FISCHER, HEPP, *A.* **255**, 147; **272**, 351; F., JUNK, *B.* **26**, 183; F., ALBERT, *B.* **29**, 2089). In geringer Menge bei der Destillation von α-Naphthylamin über Bleioxyd (SCHICHUTZKI, Ж. **6**, 246; *B.* **7**, 1454; KLO., *B.* **10**, 572; vgl. WITT, *B.* **19**, 2794). Aus β-Naphthylamin durch Einw. von Chlorkalk auf die wäßr. Suspension bei 40—50° (CLAUS, JÄCK, D.R.P. 78748; *Frdl.* **4**, 373; vgl. MEIGEN, NORMANN, *B.* **33**, 2711; RASCHIG, *Z. Ang.* **20**, 2070) oder beim Behandeln mit schmelzenden Alkalien mit oder ohne Oxydationsmittel (Höchster Farbw., D.R.P. 165226; *C.* **1905** II, 1757; *Frdl.* **8**, 518). Beim Erhitzen von 1-Chlor-naphthylamin-(2) mit Kalk (CLEVE, *B.* **20**, 1991). In geringer Menge beim Erhitzen von 1-β-Naphthyl-semicarbazid mit verd. Salzsäure im Rohr auf 140° (HAUFF, *A.* **253**, 28). Bei der Kalischmelze von β.β'-Azonaphthalin (H. F., D. R. P. 165226). Beim Kochen von [Naphthyl-(1)]-[1-benzolazo-naphthyl-(2)]-amin mit Alkohol und Salzsäure (MATTHES, *B.* **23**, 1329). In geringer Menge beim Erhitzen des Natriumsalzes der [Dibenzo-1'.2':1.2; 1''.2'':5.6-phenazin]-disulfonsäure-(4'.4'') mit Zinkstaub (MEIG., NOR., *B.* **33**, 2717). — Gelbe Nadeln (aus Benzol oder Eisessig). F: 283—284° (MA.), 284° (F., ST.). Sublimiert teilweise unzersetzt (CLAUS, JÄCK; F., JUNK). Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (WITT; F., JUNK; MEIS., WITTE). Löslich in Anilin, siedendem Naphthalin (WITT) und heißem Pyridin (F., ST.). Die Lösung in Benzol fluoresciert grün; die Lösung in Eisessig ist dunkelrot (F., JUNK). Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe; die Lösung wird beim Verdünnen orangegelb (WITT). — Liefert bei der Oxydation mit Chromessigsäure unter Zusatz von Acetanhydrid 3.4-Dioxo-3.4-dihydro-1.2;5.6-dibenzo-phenazin (Syst. No. 3604) (F., SCHINDLER, *B.* **41**, 393). Bei der Einw. von Zinnchlorür in Salzsäure + Eisessig entsteht eine in stahlblauen Nadeln krystallisierende Verbindung (MEIS., WITTE). Beim Erwärmen mit Brom unter Zusatz von etwas Jod oder beim Erhitzen mit überschüssigem Brom auf 260° bildet sich ein Pentabromderivat (s. u.) (KLO.). Gibt beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure unter Kühlung x.x-Dinitro-[1.2;5.6-dibenzo-phenazin] (s. u.) (H. F., D.R.P. 166363; *C.* **1906** I, 619; *Frdl.* **8**, 519). — Hydrochlorid. Dunkelrote Nadeln. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol (F., JUNK).

1.2;5.6-Dibenzo-phenazin-mono-hydroxymethylat, 9-Methyl-1.2;5.6-dibenzophenaziniumhydroxyd $C_{21}H_{16}ON_2 = NC_{20}H_{12}N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{21}H_{15}N_2\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 1.2;5.6-Dibenzo-phenazin mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf 160—170° (O. FISCHER, JUNK, *B.* **26**, 184). Braune, grünglänzende Nadeln. Unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin und Benzol, löslich mit purpurroter Farbe und brauner Fluorescenz in heißem Alkohol und Eisessig. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau. Zersetzt sich beim Erhitzen.

x.x.x.x.x-Pentabrom-[1.2;5.6-dibenzo-phenazin], Pentabrom-asymm.-diang.-dinaphthazin $C_{20}H_7N_2Br_5$. *B.* Aus 1.2;5.6-Dibenzo-phenazin beim Erwärmen mit Brom unter Zusatz von etwas Jod oder beim Erhitzen mit überschüssigem Brom auf 260° (KLOBUKOWSKI, *B.* **10**, 575, 576; vgl. WITT, *B.* **19**, 2794). — Gelbe Nadeln (aus Schwefelkohlenstoff). Schmilzt oberhalb 320°; sublimiert unzersetzt (K.). Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (K.).

x.x-Dinitro-[1.2;5.6-dibenzo-phenazin], Dinitro-asymm.-diang.-dinaphthazin $C_{20}H_{10}O_4N_4 = NC_{20}H_{10}(NO_2)_2N$. *B.* Bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure auf 1.2;5.6-Dibenzo-phenazin unter Kühlung (Höchster Farbw., D.R.P. 166363; *C.* **1906** I, 619; *Frdl.* **8**, 519). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 300°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist karmoisinrot.



6. ***1.2;3.4-Dibenzo-phenazin, [Phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin]***[1]**, *2.3-Diphenylen-chinoxalin, Tribenzochinoxalin*** („Phenanthrophenazin", „Phenanthrazin") $C_{20}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Zusatz einer alkoh. Lösung von o-Phenylendiamin zu einer warmen Lösung von Phenanthrenchinon in Eisessig (HINSBERG, *A.* **237**, 340). — Hellgelbe Nadeln. F: 217° (H., *A.* **237**, 340). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in Benzol, Äther und Chloroform (H., *A.* **237**, 340). — Liefert beim Behandeln mit Natriumamalgam in Eisessig und Salzsäure die chinhydronartige Verbindung $C_{20}H_{12}N_2 + C_{20}H_{14}N_2 + 2HCl$ (S. 327)[2] (H., GARFUNKEL,

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.
[2]) Vgl. hierzu S. 219 Anm.

A. **292**, 264). Bei der Einw. von Natriumamalgam und Essigsäureanhydrid entsteht 9-Acetyl-9.10-dihydro-1.2;3.4-dibenzo-phenazin (S. 317) (H., G.; vgl. H., *B.* **42**, 3333). — $C_{20}H_{12}N_2$ + HCl. Ziegelrote Nadeln (aus konz. Salzsäure). Wird beim Erwärmen auf 100° oder beim Behandeln mit Wasser zersetzt (H., G.).

Verbindung mit 9.10-Dihydro-1.2;3.4-dibenzo-phenazin und Chlorwasserstoff $C_{20}H_{12}N_2 + C_{20}H_{14}N_2 + 2HCl$ [1]). *B.* Beim Behandeln von 1.2;3.4-Dibenzo-phenazin mit Natriumamalgam in Eisessig und Salzsäure (HINSBERG, GARFUNKEL, *A.* **292**, 264). — Violett. Schwer löslich in Eisessig mit violetter Farbe. Fast unlöslich in verd. Salzsäure.

1.2;3.4-Dibenzo-phenazin-mono-hydroxyphenylat, 9-Phenyl-1.2;3.4-dibenzo-phenaziniumhydroxyd, Flavindulin („Phenylphenanthrophenazoniumhydroxyd") bezw. **10(oder 9)-Phenyl-6(oder 11)-oxy-9.10(oder 9.11)-dihydro-1.2;3.4-dibenzo-phenazin** $C_{26}H_{18}ON_2$, Formel I bezw. II oder III (die in Formel I eingezeichnete

I. II. III.

Bezifferung gilt für die vom Namen „Flavindulin" abgeleiteten Namen). Die Konstitution der Base entspricht nach HANTZSCH, *B.* **38**, 2149 Anm. 2 (vgl. HANTZSCH, OSSWALD, *B.* **33**, 291, 296; HANTZSCH, *B.* **39**, 158) der Formel II, nach KEHRMANN, *B.* **38**, 2962 und FREUND, RICHARD, *B.* **42**, 1105 der Formel III; die Konstitution der Salze entspricht der Formel I. — *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von 1 Mol Phenanthrenchinon mit 1 Mol 2-Amino-diphenylamin in verd. Salzsäure (BASF, D.R.P. 79570; *Frdl.* **4**, 399). Das essigsaure Salz bildet sich bei kurzem Erwärmen einer mit Natriumacetat versetzten essigsauren Lösung von 1 Mol salzsaurem 2-Amino-diphenylamin mit einer Lösung von 1 Mol Phenanthrenchinon in Eisessig (HINSBERG, GARFUNKEL, *A.* **292**, 266; vgl. a. BASF, D.R.P. 79570). Die Carbinolbase erhält man beim Behandeln der Salze mit Ammoniak (HINS., GA.) oder Natronlauge (HA., O., *B.* **33**, 291, 315). — Die Carbinolbase bildet gelbe Flocken, schwärzt sich beim Erhitzen über 100°, zersetzt sich bei höherer Temperatur und ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform; ihre Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot (HINS., GA.). Ist Nichtelektrolyt (HA., O., *B.* **33**, 291, 315). Liefert mit Säuren die Flavindulinsalze (HINS., GA.; HA., O., *B.* **33**, 314). — Das Chlorid liefert beim Erhitzen mit salzsaurer Zinnchlorür-Lösung auf dem Wasserbad 9-Phenyl-9.10-dihydro-1.2;3.4-dibenzo-phenazin (S. 316) (HINS., GA.; HINS., *B.* **42**, 3335). Einw. von rauchender Salpetersäure auf das Nitrat: KEHRMANN, EICHLER, *B.* **34**, 1210, 1211, 1213, 1216. Beim Kochen des Bromids mit Acetessigester in alkoh. Natronlauge entsteht die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3696); analog verläuft die Einw. auf andere Verbindungen mit reaktionsfähiger Methylengruppe (SACHS, BARGELLINI, *B.* **38**, 1742; BAR., *G.* **35** II, 589; vgl. SACHS, *B.* **31**, 3073). Das Chlorid reagiert mit Anilin in alkoh. Lösung bei Luftzutritt unter Bildung von 6-Anilino-1.2;3.4-dibenzo-phenazin-chlorphenylat-(10) (Syst. No. 3725); analog verläuft die Reaktion mit Piperidin (KEHRMANN, HIBY, *B.* **34**, 1088; K., EI., *B.* **34**, 1211; K., WALTY, D.R.P. 97639; *C.* **1898** II, 691; *Frdl.* **5**, 365). Beim Behandeln des Bromids mit Methylmagnesiumjodid in Äther bildet sich 9-Phenyl-11-methyl-9.11-dihydro-1.2;3.4-dibenzo-phenazin (S. 321), mit Phenylmagnesiumbromid entsteht dagegen 9.10-Diphenyl-9.10-dihydro-1.2;3.4-dibenzo-phenazin (S. 316) und mit Benzylmagnesiumchlorid ein Gemisch von 9-Phenyl-11-benzyl-9.11-dihydro-1.2;3.4-dibenzo-phenazin (S. 342) und 10-Phenyl-9-benzyl-9.10-dihydro-1.2;3.4-dibenzo-phenazin (S. 316) (FREUND, RICHARD, *B.* **42**, 1105, 1106, 1116, 1117). — Die Salze färben tannierte Baumwolle gelb (BASF, D. R. P. 79570). — Chlorid. Gelbbraune Prismen (aus verd. Salzsäure). Leicht löslich in Wasser und Salzsäure (HINS., GA.). Elektrische Leitfähigkeit in wäßr. Lösung bei 0° und 25°: HA., O., *B.* **33**, 315. — Bromid $C_{26}H_{17}N_2 \cdot Br$ (bei 80°). Gelbbraune Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser (HINS., GA.; BAR., *G.* **35** II, 590; vgl. a. FR., RI., *B.* **42**, 1114). — Jodid. Fast unlöslich in Wasser (HINS., GA.). — Nitrat. Ziegelrot, krystallinisch (K., EI., *B.* **34**, 1213).

[1]) Vgl. hierzu S. 219 Anm.

9-[4-Oxy-phenyl]-1.2;3.4-dibenzo-phenaziniumhydroxyd („Oxyphenylphenanthrophenazoniumhydroxyd") $C_{26}H_{18}O_2N_2 = NC_{20}H_{12}N(C_6H_4 \cdot OH) \cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erwärmen von Phenanthrenchinon mit 4'-Oxy-2-amino-diphenylamin in Eisessig und etwas Salzsäure (ULLMANN, FUKUI, *B.* **41**, 625). — Das Chlorid liefert bei der Einw. von Alkalilauge einen grünen, in überschüssiger Alkalilauge löslichen Niederschlag. — Chlorid $C_{26}H_{17}ON_2 \cdot Cl$. Dunkelbraune Nadeln (aus verd. Essigsäure). Löslich mit gelber Farbe in Alkohol und in mit Essigsäure angesäuertem Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist weinrot und wird auf Wasserzusatz gelb. — Nitrat $C_{26}H_{17}ON_2 \cdot NO_3$. Rötliche Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

6-Chlor-1.2;3.4-dibenzo-phenazin, 6-Chlor-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin] („Phenanthrochlorphenazin") $C_{20}H_{11}N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Phenanthrenchinon mit 4-Chlor-phenylendiamin-(1.2) in essigsaurer Lösung (ULLMANN, MAUTHNER, *B.* **36**, 4028). — Grüngelbe Blättchen (aus Nitrobenzol). F: 246°. Fast unlöslich in Alkohol und Äther; löslich in heißem Nitrobenzol und Eisessig mit gelber Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

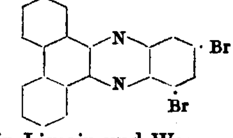
6-Chlor-1.2;3.4-dibenzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6-chlor-1.2;3.4-dibenzo-phenaziniumhydroxyd, 3-Chlor-flavindulin $C_{26}H_{17}ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Chlorid entsteht bei der Einw. von Phenanthrenchinon auf salzsaures 5-Chlor-2-amino-diphenylamin in Eisessig (KEHRMANN, HIBY, *B.* **34**, 1086). Die Aziniumbase erhält man beim Zusatz von Ammoniak zur wäßr. Lösung der Salze (K., H.). — Die Base ist gelbgrün und in Alkohol schwer, in Wasser fast unlöslich. — Das Chlorid liefert beim Erhitzen mit Anilin in Alkohol bei Gegenwart von entwässertem Natriumacetat 6-Anilino-1.2;3.4-dibenzo-phenazin-chlorphenylat-(10) (Syst. No. 3725). — Die Salze färben orangerot. — Chlorid $C_{26}H_{16}ClN_2 \cdot Cl$. Rotgelbe Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit orangeroter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett und wird auf Zusatz von Wasser zuerst rot, dann orangegelb. — Nitrat $C_{26}H_{16}ClN_2 \cdot NO_3$ (bei 100°). Grünglänzende, blutrote Prismen (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser.

5.8-Dichlor-1.2;3.4-dibenzo-phenazin, 5.8-Dichlor-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin] („Phenanthrodichlorphenazin") $C_{20}H_{10}N_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Phenanthrenchinon mit 3.6-Dichlor-phenylendiamin-(1.2) in alkoh. Lösung (NOELTING, KOPP, *B.* **38**, 3515). — Hellgelbe Nadeln. F: 289°. Fast unlöslich in Alkohol und Äther, löslich in heißem Benzol, Xylol und Eisessig.

4'-Brom-[dibenzo-1'.2':1.2;1''.2'':3.4-phenazin], 3'-Brom-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin] („3-Brom-phenanthrophenazin") $C_{20}H_{11}N_2Br$, Formel I. *B.* Beim Kochen von 3-Brom-phenanthrenchinon mit salzsaurem o-Phenylendiamin in Alkohol (J. SCHMIDT, LADNER, *B.* **37**, 3572). — Gelbe Nadeln. F: 249°.

5'-Brom-[dibenzo-1'.2':1.2;1''.2'':3.4-phenazin], 2'-Brom-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin] („2-Brom-phenanthrophenazin") $C_{20}H_{11}N_2Br$, Formel II. *B.* Beim Kochen von 2-Brom-phenanthrenchinon mit salzsaurem o-Phenylendiamin in Alkohol (J. SCHMIDT, JUNGHANS, *B.* **37**, 3560). — Gelbbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 252—254°.

5.7-Dibrom-1.2;3.4-dibenzo-phenazin, 5.7-Dibrom-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin] („o.p-Dibromphenanthrophenazin") $C_{20}H_{10}N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Phenanthrenchinon und 3.5-Dibrom-phenylendiamin-(1.2) in alkoholisch-essigsaurer Lösung (JACKSON, RUSSE, *Am.* **35**, 153). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 248°. Löslich in heißem Benzol und heißem Chloroform, schwer löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, unlöslich in Ligroin und Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tiefrot.



5.8-Dibrom-1.2;3.4-dibenzo-phenazin, 5.8-Dibrom-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin] („p-Dibromphenanthrophenazin") $C_{20}H_{10}N_2Br_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Phenanthrenchinon und 3.6-Dibrom-phenylendiamin-(1.2) in warmer alkoholisch-essigsaurer Lösung (CALHANE, WHEELER, *Am.* **22**, 456). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: ca. 297°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem

Alkohol, Methanol, Aceton, Ligroin und kaltem Äther, löslich in warmem Benzol und Chloroform. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelrot.

6.7-Dibrom-1.2;3.4-dibenzo-phenazin, 6.7-Dibrom-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin] $C_{20}H_{10}N_2Br_2$, Formel I. *B.* Aus Phenanthrenchinon und 4.5-Dibrom-phenylendiamin-(1.2) in warmer alkoholisch-essigsaurer Lösung (SCHIFF, *M.* **11**, 340). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform). F: 286°. Unzersetzt sublimierbar. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelviolett.

I. II. III.

5'.4''-Dibrom-[dibenzo-1'.2':1.2; 1''.2'':3.4-phenazin], 2'.7'-Dibrom-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin] („2.7-Dibrom-phenanthrophenazin") $C_{20}H_{10}N_2Br_2$, Formel II. *B.* Beim Kochen von 2.7-Dibrom-phenanthrenchinon mit salzsaurem o-Phenylendiamin in Alkohol (J. SCHMIDT, JUNGHANS, *B.* **37**, 3570). — Gelbgrüne Nadeln (aus Alkohol). F: 294—295°.

5.6.7-Tribrom-1.2;3.4-dibenzo-phenazin, 5.6.7-Tribrom-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin] $C_{20}H_9N_2Br_3$, Formel III. *B.* Aus 3.4.5-Tribrom-phenylendiamin-(1.2) und Phenanthrenchinon in alkoholisch-essigsaurer Lösung (JACKSON, FISKE, *Am.* **30**, 79). — Gelb. Schmilzt noch nicht bei 250°. Unlöslich in allen Lösungsmitteln.

6-Nitro-1.2;3.4-dibenzo-phenazin, 6-Nitro-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin] $C_{20}H_{11}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Phenanthrenchinon und 4-Nitro-phenylendiamin-(1.2) in heißem Eisessig (HEIM, *B.* **21**, 2306). — Gelbe Nadeln (aus Toluol oder Eisessig). F: 251°. Fast unzersetzt sublimierbar. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, leicht in Chloroform und heißem Benzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist purpurrot. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniumsulfid-Lösung im Rohr auf 170° 6-Amino-1.2;3.4-dibenzo-phenazin (Syst. No. 3725).

6-Nitro-1.2;3.4-dibenzo-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-6-nitro-1.2;3.4-dibenzo-phenaziniumhydroxyd, 2-Nitro-flavindulin $C_{26}H_{17}O_3N_3$, Formel IV. *B.* Das Chlorid entsteht aus 4-Nitro-2-amino-diphenylamin und Phenanthrenchinon in alkoholisch-essigsaurer Lösung in Gegenwart von Salzsäure (KEHRMANN, *B.* **33**, 399). — Chlorid. Rotbraune Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist fuchsinrot. Die gelbrote alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Ammoniak, Anilin oder Natronlauge allmählich gelb. — Dichromat $(O_2N\cdot C_{26}H_{16}N_2)_2Cr_2O_7$ (bei 110°). Gelbrot, krystallinisch. — Nitrat $O_2N\cdot C_{26}H_{16}N_2\cdot NO_3$ (bei 125°). Rotbraune Prismen (aus Alkohol). Fast unlöslich in Wasser. — Chloroplatinat $2O_2N\cdot C_{26}H_{16}N_2\cdot Cl + PtCl_4$ (bei 110°). Gelbrot, krystallinisch.

IV. V.

3'-Nitro-[dibenzo-1'.2':1.2;1''.2'':3.4-phenazin], 4'-Nitro-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin] („4-Nitro-phenanthrophenazin") $C_{20}H_{11}O_2N_3$, Formel V. *B.* Beim Erwärmen von 4-Nitro-phenanthrenchinon mit salzsaurem o-Phenylendiamin in alkoh. Lösung (J. SCHMIDT, KÄMPF, *B.* **36**, 3736). — Nadeln (aus Benzol). F: 217—218°.

3'-Nitro-[dibenzo-1'.2':1.2;1''.2'':3.4-phenazin]-hydroxyphenylat-(9 oder 10), 9(oder 10)-Phenyl-3'-nitro-[dibenzo-1'.2':1.2;1''.2'':3.4-phenaziniumhydroxyd], 8(oder 9)-Nitro-flavindulin $C_{26}H_{17}O_3N_3 = NC_{20}H_{11}(NO_2)N(C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Das Chlorid entsteht aus 4-Nitro-phenanthrenchinon und salzsaurem 2-Amino-diphenylamin in Eisessig (KEHRMANN, KIKINA, *B.* **32**, 2634; KI., Ж. **32**, 180; *C.* **1900** II, 117; vgl. J. SCHMIDT, *B.* **36**, 3728; SCH., KÄMPF, *B.* **36**, 3734). — Chlorid $O_2N\cdot C_{26}H_{16}N_2\cdot Cl$ (bei 110°). Gelbe Prismen (aus Alkohol). Unlöslich in Äther; leicht löslich in Wasser und Alkohol mit goldgelber Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blutrot (KE., KI.; KI.). — Dichromat $(O_2N\cdot C_{26}H_{16}N_2)_2Cr_2O_7$ (bei 110°). Rotgelb, amorph. Fast unlöslich in Wasser (KE., KI.; KI.). — Chloroplatinat $2O_2N\cdot C_{26}H_{16}N_2\cdot Cl + PtCl_4$ (bei 110°). Rotgelb, krystallinisch. Unlöslich in Wasser (KE., KI.; KI.).

4'-Nitro-[dibenzo-1'.2':1.2; 1''.2'':3.4-phenazin], 3'-Nitro-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin] („3-Nitro-phenanthrophenazin") $C_{20}H_{11}O_2N_3$, Formel I. *B.* Beim Kochen von 3-Nitro-phenanthrenchinon mit salzsaurem o-Phenylendiamin in Alkohol (J. SCHMIDT, KÄMPF, *B.* **35**, 3120). — Grüngelbe Nadeln. F: 252—253°.

I. II.

5'(?)-Nitro-[dibenzo-1'.2':1.2; 1''.2'':3.4-phenazin]-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-5'(?)-nitro-[dibenzo-1'.2':1.2; 1''.2'':3.4-phenaziniumhydroxyd], 6(?)-Nitroflavindulin $C_{26}H_{17}O_3N_3$, Formel II. — Nitrat $O_2N\cdot C_{26}H_{16}N_2\cdot NO_3$ (bei 110—120°). *B.* Beim Eintragen von 9-Phenyl-1.2;3.4-dibenzo-phenaziniumnitrat in stärkste abgeblasene Salpetersäure unter Eiskühlung (KEHRMANN, EICHLER, *B.* **34**, 1213). Strohgelbe Prismen (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schmutzig rot. Wird von siedendem Wasser zersetzt.

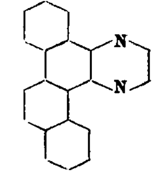
3'.6''-Dinitro-[dibenzo-1'.2':1.2; 1''.2'':3.4-phenazin], 4'.5'-Dinitro-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin] („4.5-Dinitro-phenanthrophenazin") $C_{20}H_{10}O_4N_4$, Formel III. *B.* Beim Kochen von 4.5-Dinitro-phenanthrenchinon mit salzsaurem o-Phenylendiamin in Alkohol (J. SCHMIDT, KÄMPF, *B.* **36**, 3748). — Blaßrote Nadeln. F: 262—264°.

III. IV.

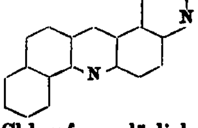
5'.4''-Dinitro-[dibenzo-1'.2':1.2; 1''.2'':3.4-phenazin], 2'.7'-Dinitro-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin] („2.7-Dinitro-phenanthrophenazin") $C_{20}H_{10}O_4N_4$, Formel IV. *B.* Beim Kochen von 2.7-Dinitro-phenanthrenchinon mit salzsaurem o-Phenylendiamin in Alkohol (J. SCHMIDT, KÄMPF, *B.* **36**, 3740). — Nadeln (aus Benzol). F: 356°.

5'.4''-Dinitro-[dibenzo-1'.2':1.2; 1''.2'':3.4-phenazin]-mono-hydroxyphenylat, 9-Phenyl-5'.4''-dinitro-[dibenzo-1'.2':1.2; 1''.2'':3.4-phenaziniumhydroxyd], 6.11-Dinitro-flavindulin $C_{26}H_{16}O_5N_4 = NC_{20}H_{10}(NO_2)_2N(C_6H_5)\cdot OH$. — Chlorid $(O_2N)_2C_{26}H_{15}N_2\cdot Cl$ (bei 120—130°). *B.* Aus 2.7-Dinitro-phenanthrenchinon und salzsaurem 2-Amino-diphenylamin in Eisessig (KEHRMANN, KIKINA, *B.* **32**, 2636; KI., Ж. **32**, 177; *C.* **1900** II, 117). Gelbe Prismen (aus Eisessig). Leicht löslich in Wasser, heißem Alkohol und heißem Eisessig. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist bräunlichrot.

7. ***[(Benzo-1'.2':5.6)-(naphtho-2''.1'':7.8)-chinoxalin]*** [1]**,** ***[Chryseno-1'.2':2.3-pyrazin]*** [1] $C_{20}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 1.4(?)-Dihydro-[chryseno-1'.2':2.3-pyrazin] mit Eisenchlorid in Alkohol (MASON, *Soc.* **63**, 1290). — Nadeln (aus Alkohol). F: 128° bis 129°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Aceton, sehr schwer in Petroläther. Die Lösung in konz. Salzsäure ist gelb, die Lösung in konz. Schwefelsäure tiefviolett.



8. ***[Naphtho-1'.2':2.3-(1.8-phenanthrolin)]*** [1]**,** ***[(Benzo-1'.2':5.6)-(pyridino-3''.2'':1.2)-acridin]*** [1] („Naphthochinacridin" aus α-Naphthol) $C_{20}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Amino-chinolin und α-Naphthol beim Erhitzen mit Methylenchlorid im Rohr auf 240° oder beim Schmelzen mit Methylenjodid (SENIER, COMPTON, *Soc.* **95**, 1631). — Gelbliche Nadeln (aus Essigester). F: 268° bis 268,5° (korr.). Leicht löslich in Benzol, Toluol, Nitrobenzol, Anilin und Chloroform, löslich in Aceton, Petroläther, Alkohol und Essigester, unlöslich in Äther; die Lösungen fluorescieren schwach blau. Löslich in Eisessig und in konz. Schwefelsäure mit grüner Fluorescenz.



9. ***[Naphtho-2'.1':2.3-(1.8-phenanthrolin)]*** [1]**,** ***[(Benzo-1'.2':1.2)-(pyridino-2''.3'':7.8)-acridin]*** [1] („Naphthochinacridin" aus β-Naphthol) $C_{20}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Amino-chinolin und β-Naphthol beim Erhitzen mit Methylenchlorid im Rohr auf 215° oder beim Schmelzen mit Methylenjodid oder Polyoxymethylen (SENIER, COMPTON, *Soc.* **95**, 1632). — Gelbe Prismen (aus Petroläther, Benzol

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

oder Toluol). F: ca. 220°. Leicht löslich mit blauer Fluorescenz in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwerer in Petroläther und Äther. Die Lösungen in Eisessig und konz. Schwefelsäure fluorescieren grün. — Salicylat $C_{20}H_{12}N_2 + C_7H_6O_3$. Gelbe Krystalle (aus Toluol). F: 198° (korr.). Unlöslich in Äther und Petroläther, löslich mit blauer Fluorescenz in Alkohol, Aceton, Chloroform und Essigester. Die Lösungen in Benzol und Toluol fluorescieren nicht.

10. ***2.3;6.7-Dibenzo-1.5-phenanthrolin, [Chinolino-2′.3′:1.2-acridin]***[1], ***[Dichinolino-2′.3′:1.2;2″.3″:3.4-benzol]***[1], ***Chinacridin von Niementowski*** $C_{20}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Baczyński, Niementowski, *B.* **52** [1919], 461. — *B.* Neben anderen Verbindungen bei der Zinkstaub-Destillation von 5-Oxy-4′.4″-dioxo-1′.4′.1″.4″-tetrahydro-[dichinolino-2′.3′:1.2;2″.3″:3.4-benzol] (N., *B.* **29**, 81). — Platten (aus Alkohol). F: 221° (N.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln (N.). Die Lösung in Äther fluoresciert bläulich (N.). Löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien (N.). — Gibt beim Kochen mit Natriumamalgam in Alkohol 9.10.1′.4′-Tetrahydro-[chinolino-2′.3′:1.2-acridin] (S. 303) (N.).

11. ***2.3;6.7-Dibenzo-1.8-phenanthrolin(?), [Chinolino-3′.2′:1(?).2-acridin]***[1], ***[Dichinolino-2′.3′:1.2;3″.2″:3(?).4-benzol]***[1], ***Chinacridin von Ullmann, Maag*** $C_{20}H_{12}N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Leśniański, *B.* **51** [1918], 697. — *B.* Beim Erwärmen von 9.10-Dihydro-[chinolino-3′.2′:1(?).2-acridin] mit Salpetersäure in Eisessig (Ullmann, Maag, *B.* **40**, 2517, 2523). — Blaßgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 245° (U., M.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Aceton, schwer in Äther und Ligroin (U., M.). Die Lösungen in Säuren sind gelb und fluorescieren grün (U., M.). — Nitrat. Gelbe Krystalle (U., M.).

2. Stammkerne $C_{21}H_{14}N_2$.

1. ***6-Methyl-1.2;3.4-dibenzo-phenazin, 6-Methyl-[phenanthreno-9′.10′:2.3-chinoxalin]***[1], ***6-Methyl-2.3-diphenylen-chinoxalin*** („Toluphenanthrazin") $C_{21}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Phenanthrenchinon und 3.4-Diamino-toluol in alkoholisch-essigsaurer Lösung (Hinsberg, *B.* **17**, 323; *A.* **237**, 341). — Hellgelbe Krystalle. F: 212—213°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther, Chloroform und Benzol.

8-Brom-6-methyl-1.2;3.4-dibenzo-phenazin, 8-Brom-6-methyl-[phenanthreno-9′.10′:2.3-chinoxalin][1] („Bromtoluphenanthrazin") $C_{21}H_{13}N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Phenanthrenchinon und 5-Brom-3.4-diamino-toluol in alkoholisch-essigsaurer Lösung (Hartmann, *B.* **23**, 1050). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Chloroform). F: 209—210°.

2. ***2(oder 3)-Methyl-[(benzo-1′.2′:5.6)-(naphtho-2″.1″:7.8)-chinoxalin]***[1], ***6(oder 5)-Methyl-[chryseno-1′.2′:2.3-pyrazin]***[1] $C_{21}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von Chrysochinon-(1.2) mit Propylendiamin in Alkohol und Erhitzen der Reaktions-Lösung mit Eisenchlorid (Mason, *Soc.* **63**, 1292). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144—146°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in heißem Alkohol. Die Lösung in konz. Salzsäure ist goldgelb, die Lösung in konz. Schwefelsäure purpurrot.

3. Stammkerne $C_{22}H_{16}N_2$.

1. ***3.4.6-Triphenyl-pyridazin*** $C_{22}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Verbindungen beim Kochen einer Lösung von ω-Desyl-acetophenon in Eisessig mit Hydrazinsulfat und Kalilauge (Smith, *A.* **289**, 316, 318, 319). Beim Erwärmen der cis-Form des α.β-Dibenzoyl-styrols

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

mit überschüssigem Hydrazinhydrat in Alkohol (JAPP, WOOD, *Soc.* **87**, 710). Aus 3.4.6-Triphenyl-1.2-dihydro-pyridazin beim Destillieren oder bei der Einw. von Chromessigsäure oder von Kaliumnitrit in essigsaurer Lösung (SM.). — Tafeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 170° (J., W.), 171° (SM.). Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol, unlöslich in Ligroin (SM.). Fast unlöslich in verd. Mineralsäuren; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (SM.).

2. ***5.6-Dimethyl-1.2;3.4-dibenzo-phenazin, 5.6-Dimethyl-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin]*** [1]**, *5.6-Dimethyl-2.3-diphenylen-chinoxalin*** („1.2-Xylophenanthrazin") $C_{22}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von 3.4-Diamino-o-xylol auf Phenanthrenchinon in Eisessig (NOELTING, THESMAR, *B.* **35**, 641). — Gelbliche Nadeln. F: 223—224°. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blutrot.

3. ***5.7-Dimethyl-1.2;3.4-dibenzo-phenazin, 5.7-Dimethyl-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin]*** [1]**, *5.7-Dimethyl-2.3-diphenylen-chinoxalin*** („1.3-Xylophenanthrazin") $C_{22}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.5-Diamino-m-xylol und Phenanthrenchinon in Eisessig (N., TH., *B.* **35**, 641, 642). — Gelbliche Nadeln. F: 206—207°. Löslich in Eisessig. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blutrot.

4. ***5.8-Dimethyl-1.2;3.4-dibenzo-phenazin, 5.8-Dimethyl-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin]*** [1]**, *5.8-Dimethyl-2.3-diphenylen-chinoxalin*** („1.4-Xylophenanthrazin") $C_{22}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.3-Diamino-p-xylol und Phenanthrenchinon in Eisessig (N., TH., *B.* **35**, 641, 642). — Gelbliche Nadeln. F: 285—286°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blutrot.

5. ***6.7-Dimethyl-1.2;3.4-dibenzo-phenazin, 6.7-Dimethyl-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin]*** [1]**, *6.7-Dimethyl-2.3-diphenylen-chinoxalin*** („2.3-Xylophenanthrazin") $C_{22}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.5-Diamino-o-xylol und Phenanthrenchinon in Eisessig (N., TH., *B.* **35**, 641, 642). — Bräunlichgelbe Blätter. F: 291—292°. Sehr schwer löslich in siedendem Eisessig und anderen organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blutrot.

4. Stammkerne $C_{23}H_{18}N_2$.

1. ***2.6-Diphenyl-3-benzyl-pyrazin*** $C_{23}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1.4-Dibenzyl-2.6-diphenyl-1.4-dihydro-pyrazin auf 260—270° (MASON, WINDER, *Soc.* **63**, 1372). — Krystalle (aus Alkohol). F: 95°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Alkohol. Schwer löslich in konz. Salzsäure. Die Lösung in kalter konzentrierter Schwefelsäure ist gelb. — Wird bei längerem Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 170° nicht angegriffen.

2. ***Phenyl-di-β-indolyl-methan, 3.3'-Benzal-di-indol*** $C_{23}H_{18}N_2$, Formel I.

Phenyl-bis-[N-methyl-β-indolyl]-methan, 3.3'-Benzal-bis-[1-methyl-indol] $C_{25}H_{22}N_2$, Formel II. *B.* Beim Erwärmen von 1 Tl. Benzaldehyd mit 2 Tln. N-Methyl-



indol in Gegenwart von etwas Zinkchlorid auf dem Wasserbad (E. FISCHER, *B.* **19**, 2988; *A.* **242**, 377). — Prismen (aus Aceton). F: 197° (unkorr.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in heißem Aceton und Eisessig. — Die mit Salzsäure versetzte alkoh. Lösung färbt einen Fichtenspan rot.

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

5. Stammkerne $C_{24}H_{20}N_2$.

1. ***6-tert.-Butyl-1.2;3.4-dibenzo-phenazin, 6-tert.-Butyl-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin]*** [1], ***6-tert.-Butyl-2.3-diphenylen-chinoxalin*** $C_{24}H_{20}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Phenanthrenchinon und 3.4-Diamino-1-tert.-butyl-benzol in alkoholisch-essigsaurer Lösung (GELZER, *B.* **20**, 3256; **21**, 2951; vgl. SHOESMITH, MACKIE, *Soc.* **1929**, 476, 477). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 146,5° (G., *B.* **20**, 3256), 148,5—149,5° (SH., M.). Sehr schwer löslich in heißem Wasser und kaltem Alkohol, leicht in Benzol und Äther (G., *B.* **20**, 3257; **21**, 2952). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot (G., *B.* **20**, 3257; **21**, 2952). — $C_{24}H_{20}N_2 + 2HCl$. Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). Wird durch Wasser hydrolysiert (G., *B.* **20**, 3257).

8-Brom-6-tert.-butyl-1.2;3.4-dibenzo-phenazin, 8-Brom-6-tert.-butyl-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin] $C_{24}H_{19}N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Phenanthrenchinon und 5-Brom-3.4-diamino-1-tert.-butyl-benzol in alkoholisch-essigsaurer Lösung (GELZER, *B.* **21**, 2955). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in Äther und Benzol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

8-Nitro-6-tert.-butyl-1.2;3.4-dibenzo-phenazin, 8-Nitro-6-tert.-butyl-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin] $C_{24}H_{19}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Phenanthrenchinon und 5-Nitro-3.4-diamino-1-tert.-butyl-benzol in heißem Eisessig (JEDLICKA, *J. pr.* [2] **48**, 106). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 235—236°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

2. ***3''-Methyl-5'-isopropyl-[dibenzo-1'.2':1.2;1''.2'':3.4-phenazin]*** [1], ***1'-Methyl-7'-isopropyl-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin]*** [1] („Retenchinoxalin", „Resazin") $C_{24}H_{20}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 1-Methyl-7-isopropyl-phenanthrenchinon (Retenchinon; vgl. BUCHER, *Am. Soc.* **32** [1910], 374) mit o-Phenylendiamin in alkoholisch-essigsaurer Lösung (BAMBERGER, HOOKER, *A.* **229**, 123). — Nadeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 164°. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther, Chloroform und Benzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelviolett.

6. Stammkerne $C_{25}H_{22}N_2$.

1. ***2-Phenyl-4.5-distyryl-Δ^2-imidazolin*** $C_{25}H_{22}N_2$ = $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot HC$—N$\geqslant$C·$C_6H_5$ / $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot HC \cdot NH$. *B.* Beim Erhitzen des N.N'-Dibenzoylderivats des α.α'-Distyryl-äthylendiamins mit 10%iger methylalkoholischer Kalilauge im Rohr auf 150° (JAPP, WYNNE, *Soc.* **49**, 469). — Blaßgelbe Krystalle (aus Benzol). F: 207°. — $2C_{25}H_{22}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. Wird bei 120° wasserfrei.

2. ***5-Methyl-7-tert.-butyl-1.2;3.4-dibenzo-phenazin, 5-Methyl-7-tert.-butyl-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin]*** [1], ***5-Methyl-7-tert.-butyl-2.3-diphenylen-chinoxalin*** $C_{25}H_{22}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-6-amino-1-methyl-3-tert.-butyl-benzol und Erhitzen der entstandenen Diaminoverbindung mit Phenanthrenchinon in Alkohol (BAUR, *B.* **30**, 303). — Gelbe Krystalle. F: 153°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

3. ***Phenyl-bis-[3-methyl-indolyl-(2)]-methan, 2.2'-Benzal-bis-[3-methyl-indol], 2.2'-Benzal-di-skatol*** $C_{25}H_{22}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 1 Tl. Benzaldehyd mit 2,5 Tln. 3-Methyl-indol unter Zusatz

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

von etwas Zinkchlorid (WENZING, *A.* **239**, 241; PASSERINI, BONCIANI, *G.* **63** [1933], 142). — Krystalle (aus Alkohol). F: 160—161° (P., B.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig (W.).

4. ***Phenyl-bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-methan, 3.3'-Benzal-bis-[2-methyl-indol]***, Benzal-bis-methylketol $C_{25}H_{22}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 1 Tl. Benzaldehyd mit 2 Tln. 2-Methyl-indol auf dem Wasserbad (E. FISCHER, *B.* **19**, 2988; *A.* **242**, 373). Beim Erwärmen von Phenyl-[2-methyl-indolyl-(3)]-[2-methyl-indoleninyliden-(3)]-methan (Dimethylrosindol) mit Zinkstaub in wäßrig-alkoholischem Ammoniak (E. FISCHER, WAGNER, *B.* **20**, 816). — Blättchen (aus Aceton): F: 246—247° (unkorr.) (F., *A.* **242**, 374). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in heißem Alkohol und Äther; leicht löslich in heißem Eisessig mit blaßroter Farbe; wird aus der Aceton-Lösung durch Wasser in amorpher, in Alkohol und Äther leicht löslicher Form gefällt, die nach einiger Zeit in die krystallinische Form übergeht (F., *A.* **242**, 374). — Liefert beim Kochen mit Eisenchlorid in Eisessig das Hydrochlorid des Dimethylrosindols (F., W.; F., *A.* **242**, 374).

$C_6H_4{<}^{C \cdot CH(C_6H_5) \cdot C}_{NH-C \cdot CH_3 \quad CH_3 \cdot C-NH}{>}C_6H_4$

[2-Chlor-phenyl]-bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-methan, 3.3'-[2-Chlor-benzal]-bis-[2-methyl-indol] $C_{25}H_{21}N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol 2-Chlor-benzaldehyd auf 2 Mol 2-Methyl-indol in Alkohol bei Gegenwart von etwas Salzsäure (FREUND, LEBACH, *B.* **36**, 308; **38**, 2647). — Nadeln (aus Alkohol). F: 240°. Löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Äther und Eisessig, ziemlich schwer löslich in Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser. — Geht durch Oxydation mit Chloranil in einen himbeerroten Farbstoff über.

$C_6H_4{<}^{C \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot C}_{NH-C \cdot CH_3 \quad CH_3 \cdot C-NH}{>}C_6H_4$

[2-Nitro-phenyl]-bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-methan, 3.3'-[2-Nitro-benzal]-bis-[2-methyl-indol] $C_{25}H_{21}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Nitro-benzaldehyd und 2-Methyl-indol bei kurzem Erwärmen der Komponenten (FREUND, LEBACH, *B.* **36**, 308; **38**, 2648), beim Kochen in alkoh. Lösung (v. WALTHER, CLEMEN, *J. pr.* [2] **61**, 260) oder beim Erhitzen in Gegenwart von etwas Zinkchlorid im Rohr auf 130—140° (RENZ, LOEW, *B.* **36**, 4328). Bei der Einw. der berechneten Menge 2-Methyl-indol auf das Hydrochlorid des 2-Methyl-3-[2-nitro-benzal]-indolenins (Bd. XX, S. 491) in Aceton-Alkohol und wenig Salzsäure (F., LE., *B.* **36**, 308; **38**, 2648). — Blaßgelbe Nadeln (aus absol. Alkohol), gelbe Prismen (aus wäßr. Aceton). F: 229° (v. W., CL.), 230° (R., LOEW), 244° (F., LE., *B.* **36**, 309; **38**, 2648). Unlöslich in Wasser (R., LOEW), schwer löslich in Alkohol und Äther (R., LOEW; F., LE., *B.* **38**, 2648), leicht löslich in Aceton und Eisessig (F., LE., *B.* **38**, 2648). — Liefert bei der Oxydation mit Chloranil einen violettroten Farbstoff (F., LE., *B.* **38**, 2648).

$C_6H_4{<}^{C \cdot CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot C}_{NH-C \cdot CH_3 \quad CH_3 \cdot C-NH}{>}C_6H_4$

[2-Nitro-phenyl]-bis-[1-äthyl-2-methyl-indolyl-(3)]-methan, 3.3'-[2-Nitro-benzal]-bis-[1-äthyl-2-methyl-indol] $C_{29}H_{29}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1 Mol 2-Nitro-benzaldehyd und 2 Mol (nicht näher beschriebenem) 1-Äthyl-2-methyl-indol in alkoh. Salzsäure (FREUND, *B.* **37**, 323; F., LEBACH, *B.* **38**, 2649). — Hellgelbe Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 220—221° (F.; F., L.). Schwer löslich in Aceton, Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, leicht in Chloroform (F., L.). — Gibt bei der Oxydation mit Chloranil einen rötlichvioletten Farbstoff (F., L.).

$C_6H_4{<}^{C \cdot CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot C}_{N(C_2H_5)-C \cdot CH_3 \quad CH_3 \cdot C-N(C_2H_5)}{>}C_6H_4$

[3-Nitro-phenyl]-bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-methan, 3.3'-[3-Nitro-benzal]-bis-[2-methyl-indol] $C_{25}H_{21}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol 3-Nitro-benzaldehyd mit 2 Mol 2-Methyl-indo auf dem Wasserbad (E. FISCHER, *A.* **242**, 374). — Blaßgelbe Krystalle (aus Aceton). F: 263° (unkorr.). Schwer löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. Wird aus der Aceton-Lösung durch Wasser in hellgelben, in Alkohol und Äther leicht löslichen Flocken gefällt, die beim Aufbewahren oder Kochen der Lösung in die krystallinische Form übergehen.

$C_6H_4{<}^{C \cdot CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot C}_{NH-C \cdot CH_3 \quad CH_3 \cdot C-NH}{>}C_6H_4$

[4-Nitro-phenyl]-bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-methan, 3.3'-[4-Nitro-benzal]-bis-[2-methyl-indol] $C_{25}H_{21}O_2N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1 Mol 4-Nitro-benzaldehyd und 2 Mol 2-Methyl-indol bei der Kondensation in alkoh. Lösung bei Gegenwart von etwas Salzsäure (FREUND, LEBACH, *B.* **36**, 308; **38**, 2649; vgl. v. WALTHER, CLEMEN, *J. pr.* [2] **61**, 259) oder beim Erhitzen bei Gegenwart von etwas Zinkchlorid im Rohr auf 130—140° (RENZ, LOEW, *B.* **36**, 4328). — Gelbe Krystalle.

$C_6H_4{<}^{C \cdot CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot C}_{NH-C \cdot CH_3 \quad CH_3 \cdot C-NH}{>}C_6H_4$

F: 233° (R., Loew), 236° (v. W., Cl.), 238° (F., Le., *B.* **36**, 309; **38**, 2649). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aceton (F., Le., *B.* **38**, 2649). — Gibt bei der Oxydation mit Chloranil einen rotvioletten Farbstoff (F., Le., *B.* **38**, 2649).

Phenyl-bis-[Bz-nitro-2-methyl-indolyl-(3)]-methan, 3.3'-Benzal-bis-[Bz-nitro-2-methyl-indol] $C_{25}H_{20}O_4N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Bz-Nitro-2-methyl-indol auf dem Wasserbad (v. Walther, Clemen, *J. pr.* [2] **61**, 275). — Gelbe, mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). F: 291°. Unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther, leicht löslich in Chloroform.

$O_2N\{C_6H_3\}$—NH—C·CH_3 = C·$CH(C_6H_5)$·C = C·CH_3—NH—$\{C_6H_3\}NO_2$

7. p-Tolyl-bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-methan, 3.3'-[4-Methyl-benzal]-bis-[2-methyl-indol], [4-Methyl-benzal]-bis-methylketol $C_{26}H_{24}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol p-Toluylaldehyd mit 2 Mol 2-Methyl-indol unter Zusatz von etwas Zinkchlorid im Rohr auf 120—130° (Renz, Loew, *B.* **36**, 4327). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 217° bis 218°. Leicht löslich in Benzol und Aceton, schwer in Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser.

C·$CH(C_6H_4·CH_3)$·C; NH—C·CH_3; CH_3·C—NH

8. [4-Isopropyl-phenyl]-bis-[2-methyl-indolyl-(3)]-methan, 3.3'-Cuminal-bis-[2-methyl-indol], Cuminal-bis-methylketol $C_{28}H_{28}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Cuminol und 2-Methyl-indol beim Erhitzen im Rohr auf 110° (Renz, Loew, *B.* **36**, 4329) oder beim Aufbewahren in alkoh. Lösung (v. Walther, Clemen, *J. pr.* [2] **61**, 258). — Krystalle (aus Alkohol). F: 218—219° (R., L.), 220° (v. W., Cl.). Leicht löslich in Aceton (R., L.), Eisessig und Benzol, unlöslich in Wasser (v. W., Cl.).

C·$CH[C_6H_4·CH(CH_3)_2]$·C; NH—C·CH_3; CH_3·C—NH

9. Benzal-bis-[3.3-dimethyl-2-methylen-indolin] $C_{29}H_{30}N_2 = C_6H_5·CH[C_{11}H_{11}NH]_2$.

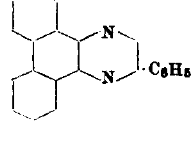
Benzal-bis-[1.3.3-trimethyl-2-methylen-indolin] $C_{31}H_{34}N_2 = C_6H_5·CH[C_{11}H_{11}N·CH_3]_2$. *B.* Beim Erwärmen von Benzaldehyd mit 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolin (Bd. XX, S. 324) auf dem Wasserbad (Ferratini, *G.* **24** II, 194; vgl. Plancher, *G.* **28** II, 37; *B.* **31**, 1494). — F: 142—144° (F.).

10. Phenyl-bis-[2.4 (oder 2.7)-diisopropyl-indolyl-(3)]-methan, 3.3'-Benzal-bis-[2.4 (oder 2.7)-diisopropyl-indol] $C_{35}H_{42}N_2$ =

$(CH_3)_2CH·C_6H_3<^{C}_{NH}>C·CH(CH_3)_2$ ... C—$CH(C_6H_5)$—C ... $(CH_3)_2CH·C<_{NH}>C_6H_3·CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erwärmen von Benzaldehyd mit 2.4(oder 2.7)-Diisopropyl-indol in Gegenwart von etwas Zinkchlorid (Dennstedt, *B.* **21**, 3435). — Krystallinisch. F: 162—165° (Zers.).

R. Stammkerne $C_nH_{2n-30}N_2$.

1. 2-Phenyl-5.6;7.8-dibenzo-chinoxalin, 5-Phenyl-[phenanthreno-9'.10':2.3-pyrazin][1]**, 5-Phenyl-2.3-diphenylen-pyrazin** $C_{22}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Umsetzung von 1 Mol $1^1.1^2$-Diamino-1-äthyl-benzol mit 1 Mol Phenanthrenchinon in siedendem Alkohol (Feist, Arnstein, *B.* **28**, 3174). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 190°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.



[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

2. Stammkerne $C_{23}H_{16}N_2$.

1. ***3-Benzyl-1.2-benzo-phenazin*** bezw. ***3-Benzal-3.10-dihydro-1.2-benzo-phenazin*** $C_{23}H_{16}N_2$, Formel I bezw. II.

I. $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot$ II. $C_6H_5 \cdot CH:$ N H

3-[2.4-Dinitro-benzyl]-1.2-benzo-phenazin bezw. **3-[2.4-Dinitro-benzal]-3.10-dihydro-1.2-benzo-phenazin** $C_{23}H_{14}O_4N_4$, Formel III bezw. IV. *B.* Durch Umsetzung von

III. $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot$ IV. $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH:$ N H

2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[(2.4-dinitro-phenyl)-methid]-(4) (Bd. VIII, S. 207) mit o-Phenylendiaminhydrochlorid und Natriumacetat in siedendem Alkohol (SACHS, BERTHOLD, ZAAR, *C.* **1907** I, 1131). — Gelbbraunes Pulver (aus Eisessig). F: 180°. Löslich in alkoh. Kalilauge mit grüner, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

2. ***[Chinolyl-(2)]-[1.4-dihydro-5.6-benzo-chinolyliden-(4)]-methan*** bezw. ***[1.2-Dihydro-chinolyliden-(2)]-[5.6-benzo-chinolyl-(4)]-methan*** $C_{23}H_{16}N_2$, Formel V bezw. VI.

V. N · CH: NH VI. N H : CH · N VII. N —CH= N · C_2H_5 HO C_2H_5

[1-Äthyl-chinolin-(2)]-[1-äthyl-5.6-benzo-chinolin-(4)]-methincyaninhydroxyd $C_{27}H_{26}ON_2$, Formel VII, bezw. desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. MILLS, WISHART, *Soc.* **117** [1920], 579; M., POPE, *Photographic J.* **60** [1920], 185. — Jodid $C_{27}H_{25}N_2 \cdot I$. *B.* Durch Umsetzung von Chinaldinjodäthylat mit 5.6-Benzo-chinolin-jodäthylat in siedender alkoholischer Kalilauge (AGFA, D. R. P. 158349; *C.* **1905** I, 707; *Frdl.* **8**, 540). Wurde nicht krystallinisch erhalten. Löst sich in Alkohol mit blauvioletter Farbe (AGFA). Sensibilisiert photographische Platten (AGFA).

3. ***[Chinolyl-(4)]-[1.2-dihydro-5.6-benzo-chinolyliden-(2)]-methan*** bezw. ***[1.4-Dihydro-chinolyliden-(4)]-[5.6-benzo-chinolyl-(2)]-methan*** $C_{23}H_{16}N_2$, Formel VIII bezw. IX.

VIII. N · CH: N H IX. HN : CH · N X. C_2H_5 HO N · CH: N C_2H_5

[1-Äthyl-chinolin-(4)]-[1-äthyl-5.6-benzo-chinolin-(2)]-methincyaninhydroxyd $C_{27}H_{26}ON_2$, Formel X, bezw. desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. MILLS, WISHART, *Soc.* **117** [1920], 579; M., POPE, *Photographic J.* **60** [1920], 185. — Jodid $C_{27}H_{25}N_2 \cdot I$. *B.* Durch Umsetzung von Chinolin-jodäthylat mit (nicht näher beschriebenem) 5.6-Benzo-chinaldin-jodäthylat in siedender alkoholischer Kalilauge (AGFA, D. R. P. 158349; *C.* **1905** I, 707; *Frdl.* **8**, 540). Grünglänzende Nadeln. Sensibilisiert photographische Platten (AGFA).

3. Stammkerne $C_{24}H_{18}N_2$.

1. ***2.3-Diphenyl-1.2 (oder 3.4)-dihydro-5.6-benzo-chinoxalin*** („Diphenyl-dihydronaphthochinoxalin") $C_{24}H_{18}N_2$, Formel I oder II auf S. 337. *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol Naphthylendiamin-(1.2) mit 1 Mol Benzoin im Rohr auf 180° (O. FISCHER, *B.* **26**, 192). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol), Nadeln (aus Ligroin). F: 172°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Die Lösungen fluorescieren gelbgrün. Löslich in konz. Mineralsäuren mit blutroter Farbe. — Geht bei Behandlung mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung in 2.3-Diphenyl-5.6-benzo-chinoxalin über.

1.2.3-Triphenyl-1.2-dihydro-5.6-benzo-chinoxalin $C_{30}H_{22}N_2$, Formel III. *B.* Beim Erhitzen von N^2-Phenyl-naphthylendiamin-(1.2) mit 1 Mol Benzoin im Rohr auf 200° (O. FISCHER, *B.* **24**, 722). — Gelbe Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 163—164° (F.).

I. [Formel: N=C·C₆H₅ / NH—CH·C₆H₅] II. [Formel: NH—CH·C₆H₅ / N=C·C₆H₅] III. [Formel: N=C·C₆H₅ / N(C₆H₅)—CH·C₆H₅]

Leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in Alkohol und Ligroin; die Lösungen in Äther, Benzol und Alkohol fluorescieren gelbgrün (F.). Gibt mit konz. Mineralsäuren tiefrote Salze, die durch Wasser hydrolysiert werden (F.). — Liefert bei der Oxydation mit Eisenchlorid in siedendem verdünntem Alkohol ein eisenhaltiges Salz des 1.2.3-Triphenyl-5.6-benzo-chinoxaliniumhydroxyds (S. 338) (F., BUSCH, *B.* **24**, 1871).

1-p-Tolyl-2.3-diphenyl-1.2-dihydro-5.6-benzo-chinoxalin $C_{31}H_{24}N_2$, Formel IV. *B.* Beim Erhitzen von N^2-p-Tolyl-naphthylendiamin-(1.2) mit 1 Mol Benzoin im Rohr auf 210° (O. FISCHER, *B.* **25**, 2834). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 173°. Löslich in ca. 100 Tln. Alkohol; leicht löslich in Äther, Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser. Die Lösungen fluorescieren gelbgrün. Gibt mit konz. Mineralsäuren tiefrote Salze, die durch Wasser hydrolysiert werden. — Liefert bei der Oxydation mit Eisenchlorid in siedender wäßrig-alkoholischer Salzsäure ein eisenhaltiges Salz des 1-p-Tolyl-2.3-diphenyl-5.6-benzo-chinoxaliniumhydroxyds (S. 339).

IV. [Formel: N=C·C₆H₅ / N(C₆H₄·CH₃)—CH·C₆H₅]

2. *[6-Methyl-chinolyl-(4)]-[1.2-dihydro-5.6-benzo-chinolyliden-(2)]-methan* bezw. *[6-Methyl-1.4-dihydro-chinolyliden-(4)]-[5.6-benzo-chinolyl-(2)]-methan* $C_{24}H_{18}N_2$, Formel V oder VI.

[1-Äthyl-6-methyl-chinolin-(4)]-[1-äthyl-5.6-benzo-chinolin-(2)]-methincyaninhydroxyd $C_{28}H_{28}ON_2$, Formel VII, bezw. desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. MILLS,

V. [Formel: CH₃; N; ·CH:; N H] VI. [Formel: CH₃; HN; :CH·; N] VII. [Formel: CH₃; C₂H₅ HO>N; ·CH:; N C₂H₅]

WISHART, *Soc.* **117** [1920], 579; M., POPE, *Photographic J.* **60** [1920], 185. — Jodid $C_{28}H_{27}N_2 \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen der (nicht näher beschriebenen) Jodäthylate des 6-Methyl-chinolins und des 5.6-Benzo-chinaldins mit alkoh. Kalilauge (AGFA, D. R. P. 158349; *C.* **1905** I, 707; *Frdl.* **8**, 540). Grünglänzende Krystalle. Löst sich in Alkohol mit blauvioletter Farbe (AGFA). Sensibilisiert photographische Platten (AGFA).

4. **Phenyl-[2-methyl-indolyl-(3)]-[2-methyl-indoleninyliden-(3)]-methan, Dimethylrosindol** $C_{25}H_{20}N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. FREUND, LEBACH, *B.* **38**, 2642. — *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. 2-Methylindol und 1 Tl. Benzoylchlorid unter Zusatz von etwas Zinkchlorid auf dem Wasserbad (E. FISCHER, WAGNER, *B.* **20**, 815). Beim Behandeln von 3.3′-Benzal-bis-[2-methyl-indol] mit Eisenchlorid in siedendem Eisessig (FI., W., *B.* **20**, 817; FI., *A.* **242**, 374). — Gelbrote Prismen (aus Alkohol). Schmilzt gegen 270° (FI., W.). Ist in krystallisiertem Zustand schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther; die aus den Salzen durch Alkalien gefällte amorphe Base ist sehr leicht löslich in Äther und Alkohol (FI., W.). Unlöslich in wäßr. Natronlauge (FI., W.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischem Ammoniak 3.3′-Benzal-bis-[2-methyl-indol] (FI., W.). — Die alkoh. Lösung gibt mit Alkalilaugen fuchsinrote Färbungen, die auf Zusatz von Wasser unter Ausscheidung der freien Base verschwinden (FI., W.). — $C_{25}H_{20}N_2 + HCl$. Cantharidengrüne Krystalle (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser (FI., W.). Färbt Wolle und Seide rot (FI., W.).

[Formel: C=C(C₆H₅)—C; N=C·CH₃ CH₃·C—NH]

5. **Diphenylen-[α.α′-diphenyl-äthylen]-diamin, N.N′-Diphenylen-stilbendiamin** $C_{26}H_{22}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [Diphenylen-(2.2′)-diimino]-dibenzyl (S. 341) durch Reduktion mit Natriumamalgam und siedendem Alkohol (TÄUBER, *B.* **25**, 3289). — Krystalle (aus Alkohol). F: 154°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

[Formel: NH—CH·C₆H₅ / NH—CH·C₆H₅]

N.N'-Diacetylderivat $C_{30}H_{26}O_2N_2 = C_{26}H_{20}N_2(CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Durch Kochen von N.N'-Diphenylen-stilbendiamin mit Acetanhydrid (TÄUBER, *B.* **26**, 1704). — Krystalle (aus Eisessig). F: 280°.

N.N'-Dinitrosoderivat $C_{26}H_{20}O_2N_4 = C_{26}H_{20}N_2(NO)_2$. *B.* Durch Behandeln von N.N'-Diphenylen-stilbendiamin mit salpetriger Säure (TÄUBER, *B.* **25**, 3290; **26**, 1704). — Krystallinisch. F: 208° (Zers.). Fast unlöslich in Alkohol.

6. **3.3'-Cinnamal-bis-[2-methyl-indol], Cinnamal-bis-methylketol** $C_{27}H_{24}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 2 Mol 2-Methyl-indol mit 1 Mol Zimtaldehyd auf 110° (RENZ, LOEW, *B.* **36**, 4329). — Krystalle (aus Alkohol). F: 206°. Leicht löslich in Aceton, schwerer in Benzol, sehr schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther.

7. Stammkerne $C_{28}H_{26}N_2$.

1. *2.3.5.6-Tetraphenyl-piperazin* $C_{28}H_{26}N_2 = HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)}{CH(C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)}>NH$. *B.* Aus hochschmelzendem und niedrigschmelzendem α.β-Dinitro-α.β-diphenyl-äthan (Bd. V, S. 604) und aus hochschmelzendem und niedrigschmelzendem α.β-Dinitro-α.β-diphenyl-äthylen (Bd. V, S. 637) durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure und nachfolgendes Eindampfen mit konz. Salzsäure (J. SCHMIDT, *B.* **34**, 628, 3542; D. R. P. 126798; *C.* **1902** I, 81; *Frdl.* **6**, 1212). — Hellgelbes Öl. — $C_{28}H_{26}N_2 + 2HCl$. Nadeln (aus Salzsäure). F: 254° bis 256°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Salzsäure. — $C_{28}H_{26}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Blättchen (aus Wasser). F: ca. 204° (Zers.). Schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_{28}H_{26}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: ca. 185—187°. Schwer löslich in Wasser.

2. *[5.5'-Dimethyl-diphenylen-(2.2')]-[α.α'-diphenyl-äthylen]-diamin, N.N'-[5.5'-Dimethyl-diphenylen-(2.2')]-stilbendiamin* $C_{28}H_{26}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von [5.5'-Dimethyl-diphenylen-(2.2')-diiminol-dibenzyl (S. 342) mit Natriumamalgam und Alkohol (TÄUBER, *B.* **26**, 1705). — Krystalle (aus Alkohol). F: 163°.

8. Stammkerne $C_nH_{2n-32}N_2$.

1. Stammkerne $C_{24}H_{16}N_2$.

1. *2.3-Diphenyl-6.7-benzo-chinoxalin, 5.6-Diphenyl-[naphtho-2'.3':2.3-pyrazin]*[1] („o-Diphenyl-2.3-naphthochinoxalin") $C_{24}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1 Mol Naphthylendiamin-(2.3) und 1 Mol Benzil in siedendem Alkohol (THOMAS-MAMERT, WEIL, *Bl.* [3] **23**, 454). — Gelbe, mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). F: 189,5—190°.

2. *2.3-Diphenyl-5.6-benzo-chinoxalin, 5.6-Diphenyl-[naphtho-1'.2':2.3-pyrazin]*[1] („Diphenyl-α.β-naphthochinoxalin") $C_{24}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1 Mol Naphthylendiamin-(1.2) und 1 Mol Benzil in siedendem Alkohol (LAWSON, *B.* **18**, 2426). Durch Behandeln von 2.3-Diphenyl-1.2(oder 3.4)-dihydro-5.6-benzo-chinoxalin (S. 336) mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung (O. FISCHER, *B.* **26**, 192). — Hellbraune Blättchen (aus Alkohol). F: 147° (L.; F.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (L.).

2.3-Diphenyl-5.6-benzo-chinoxalin-hydroxyphenylat-(1), 1.2.3-Triphenyl-5.6-benzo-chinoxaliniumhydroxyd bezw. **2-Oxy-1.2.3-triphenyl-1.2-dihydro-5.6-benzo-chinoxalin** $C_{30}H_{22}ON_2$, Formel I bezw. II. Die Konstitution der freien Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I (vgl. KEHRMANN, WOULFSON, *B.* **32**, 1043; HANTZSCH, KALB, *B.* **32**, 3127). — *B.* Die Salze entstehen bei der Einw. von Benzil auf N^1-Phenyl-naphthylendiamin-(1.2) in essigsaurer

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Lösung (O. FISCHER, BUSCH, *B.* **24**, 2679) und bei der Oxydation von 1.2.3-Triphenyl-1.2-dihydro-5.6-benzo-chinoxalin mit Eisenchlorid und Salzsäure in siedendem verdünntem Alkohol (F., B., *B.* **24**, 1871); man erhält die freie Base durch Behandlung der Salze mit verd. Alkalilaugen (F., B., *B.* **24**, 1871). Die freie Base entsteht ferner beim Erhitzen von N^2-Phenyl-naphthylendiamin-(1.2) mit Benzoin und Zinkchlorid auf 200° unter Luftzutritt (F., B., *B.* **24**, 1872). — Gelbe, im auffallenden Licht grün erscheinende Prismen (aus Alkohol). F: ca. 167°; leicht löslich in Äther, Eisessig und Benzol, schwerer in Alkohol, unlöslich in Wasser; die Lösungen in Alkohol, Benzol und Äther fluorescieren gelbgrün (F., B., *B.* **24**, 1871). — $C_{30}H_{21}N_2 \cdot Cl$. Dunkelgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser (F., B., *B.* **24**, 1872).

1-p-Tolyl-2.3-diphenyl-5.6-benzo-chinoxaliniumhydroxyd bezw. **1-p-Tolyl-2-oxy-2.3-triphenyl-1.2-dihydro-5.6-benzo-chinoxalin** $C_{31}H_{24}ON_2$, Formel I bezw. II. Die Konstitution der freien Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I (vgl. dazu KEHRMANN, WOULFSON, *B.* **32**, 1043; HANTZSCH, KALB, *B.* **32**, 3127). — *B.* Die Salze entstehen bei der Einw. von Benzil auf N^2-p-Tolyl-naphthylendiamin-(1.2) bei Gegenwart von etwas Salzsäure in siedendem Alkohol (O. FISCHER, *B.* **25**, 2837) und bei der Oxydation von 1-p-Tolyl-2.3-diphenyl-1.2-dihydro-5.6-benzo-chinoxalin mit Eisenchlorid und Salzsäure in verd. Alkohol (F., *B.* **25**, 2835); man erhält die freie Base durch Behandeln der Salze mit Alkalien oder Ammoniak (F.). — Gelbgrüne, im auffallenden Licht grün erscheinende Prismen (aus Alkohol). F: 194° (F.). Ziemlich leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in Alkohol und Ligroin; die Lösungen fluorescieren gelbgrün (F.). Löslich in alkoh. Salzsäure mit gelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz; die dunkelrotviolette Lösung in konz. Schwefelsäure wird bei Zusatz von wenig Wasser hellrot, bei starker Verdünnung gelb mit gelbgrüner Fluorescenz (F.). — Salze: F., *B.* **25**, 2836. — Chlorid $C_{31}H_{23}N_2 \cdot Cl + C_2H_6O$. Gelbe Tafeln (aus verd. Alkohol). Schwer löslich in Wasser. — Bromid $C_{31}H_{23}N_2 \cdot Br$. Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). — Sulfat. Gelbe Blättchen. — Nitrat $C_{31}H_{23}N_2 \cdot NO_3$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — $C_{31}H_{23}N_2 \cdot Cl + FeCl_3$ (bei 120°). Gelbe, metallglänzende Nadeln. Löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — $2C_{31}H_{23}N_2 \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbbraune Blättchen (aus Eisessig).

I. [Formel: Benzochinoxalinium mit N-C₆H₄·CH₃, HO, 2×C₆H₅] II. [Formel: N=C·C₆H₅, C(C₆H₅)·OH, N-C₆H₄·CH₃]

2. Stammkerne $C_{25}H_{18}N_2$.

1. ***4.5-Diphenyl-2-α-naphthyl-imidazol, 4.5-Diphenyl-2-α-naphthyl-glyoxalin*** $C_{25}H_{18}N_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C - N \\ C_6H_5 \cdot C \cdot NH \end{matrix} > C \cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von Benzil und α-Naphthaldehyd mit Ammoniumcarbonat im Rohr auf 180° (RADZISZEWSKI, *C.* **1909** I, 1884). — Nadeln. F: 283°. Löslich in Alkohol und Äther. — $C_{25}H_{18}N_2 + HCl$. Krystalle. F: 180° (Zers.). Löslich in Alkohol. — Chloroplatinat. Gelbe Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 230°. Schwer löslich in Alkohol und Wasser.

1-Methyl-4.5-diphenyl-2-α-naphthyl-imidazol $C_{26}H_{20}N_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C - N \\ C_6H_5 \cdot C \cdot N(CH_3) \end{matrix} > C \cdot C_{10}H_7$. *B.* Durch Erwärmen von 4.5-Diphenyl-2-α-naphthyl-imidazol mit überschüssigem Methyljodid in Alkohol (R., *C.* **1909** I, 1884). — Gelblich. F: 291°. Löslich in Alkohol und Äther.

2. ***Di-[carbazolyl-(3)]-methan, 3.3'-Methylen-di-carbazol*** $C_{25}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. DUTT, *Soc.* **125** [1924], 802. — *B.* Durch Erhitzen von Carbazol mit Formaldehyd-Lösung oder Polyoxymethylen im Rohr auf 100° (PULVERMACHER, LOEB, *B.* **25**, 2766). Beim Kochen von Carbazol mit Dimethylen-d-glykonsäure (Bd. XIX, S. 456) in Eisessig-Salzsäure (VOTOČEK, VESELÝ, *B.* **40**, 414). — Nadeln (aus Anilin). F: 287° (D., *Soc.* **125**, 804). Fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln außer Anilin (P., L.; V., V.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit grünlichgelber Farbe (V., V.).

[Formel: Carbazol-NH — CH₂ — Carbazol-NH]

3.3'-Methylen-bis-[x.x-dinitro-carbazol] $C_{25}H_{14}O_8N_6 = [NC_{12}H_6(NO_2)_2]_2CH_2$. *B.* Beim Kochen von 3.3'-Methylen-di-carbazol mit konz. Salpetersäure (PULVERMACHER, LOEB, *B.* **25**, 2767). — Gelbe Blättchen (aus verd. Essigsäure). — Natriumsalz und Kaliumsalz. Rote Nadeln (aus Wasser). Löslich in Alkohol.

3. Stammkerne $C_{26}H_{20}N_2$.

1. ***3.4-Diphenyl-6-β-naphthyl-1.2-dihydro-pyridazin*** $C_{26}H_{20}N_2$ = $C_6H_5\cdot C:C(C_6H_5)\cdot NH$ / $HC:C(C_{10}H_7)\cdot NH$.

1.3.4-Triphenyl-6-β-naphthyl-1.2-dihydro-pyridazin $C_{32}H_{24}N_2$ = $C_6H_5\cdot C:C(C_6H_5)\cdot NH$ / $HC:C(C_{10}H_7)\cdot N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-Desyl-β-acetonaphthon (Bd. VII, S. 840) und Phenylhydrazin in heißem Eisessig (SMITH, McCOY, *B.* **35**, 2171). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 192°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Eisessig und Alkohol.

2. ***2-Phenyl-5 (bezw. 6)-benzhydryl-benzimidazol*** $C_{26}H_{20}N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Aus dem Benzoylderivat des 3-Nitro-4-amino-triphenylmethans (Bd. XII, S. 1343) beim Behandeln mit Zinn und konz. Salzsäure in Alkohol auf dem Wasserbad (THOMAE, *J. pr.* [2] **71**, 574). — Krystalle mit $1C_6H_6$ (aus Benzol). Erweicht bei 115—120°, schmilzt bei 205°; das Krystallbenzol wird erst beim Schmelzen vollständig abgegeben. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig. — Chromat. Gelbrote Krystalle (aus verd. Essigsäure). — $2C_{26}H_{20}N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Bräunlichgelbe Tafeln. Unlöslich in Alkohol.

4. Stammkerne $C_{27}H_{22}N_2$.

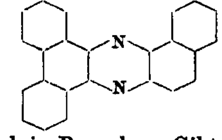
1. ***β-Phenyl-α.γ-di-[chinolyl-(2)]-propan, Phenyl-dichinaldyl-methan, ω.ω'-Benzal-dichinaldin*** $C_{27}H_{22}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 2 Mol Chinaldin mit 1 Mol Benzaldehyd in Gegenwart von Zinkchlorid auf 150—160° (KOENIGS, *B.* **32**, 3603). — Amorph [1]). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester und Benzol, sehr schwer in Wasser. — Liefert mit Benzaldehyd in Gegenwart von Zinkchlorid bei 160—170° Benzalchinaldin. — $C_{27}H_{22}N_2 + 2HCl$. Tafeln (aus alkoh. Salzsäure). F: ca. 156° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in Alkohol; schwer löslich in verd. Salzsäure. — $C_{27}H_{22}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Gelbe Prismen. F: ca. 240° (Zers.). Sehr schwer löslich in verd. Salzsäure.

2. ***β-Phenyl-α.γ-di-[chinolyl-(4)]-propan, Phenyl-dilepidyl-methan, ω.ω'-Benzal-di-lepidin*** $C_{27}H_{22}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 2 Mol Lepidin mit 1 Mol Benzaldehyd in Gegenwart von Zinkchlorid auf 150° bis 160° (KOENIGS, *B.* **32**, 3604). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 110—127°. Leicht löslich in heißem Benzol, sehr schwer in Äther. — $C_{27}H_{22}N_2 + 2HCl + 2(?)H_2O$. Nadeln oder Prismen (aus verd. Salzsäure). — $C_{27}H_{22}N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 6H_2O$. Hellgelb, krystallinisch. Schmilzt nicht bis 265°.

T. Stammkerne $C_nH_{2n-34}N_2$.

1. **1.2;3.4;5.6-Tribenzo-phenazin, [(Naphtho-1'.2':2.3)-(phenanthreno-9''.10'':5.6)-pyrazin]** [2]) („Phenanthrennaphthochinoxalin") $C_{24}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von salzsaurem Naphthylendiamin-(1.2) mit Phenanthrenchinon in Alkohol + Eisessig (LAWSON, *B.* **18**, 2426). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). F: 273°. Fast unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Benzol. — Gibt mit Salzsäure eine rote Färbung.

1.2;3.4;5.6-Tribenzo-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-1.2;3.4;5.6-tribenzo-phenaziniumhydroxyd, 1.2-Benzo-flavindulin („Phenylnaphthophenanthrazoniumhydroxyd", „Naphthoflavindulin") $C_{30}H_{20}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Nitrat entsteht durch Einw. von Phenanthrenchinon auf N^2-Phenyl-naphthylendiamin-(1.2) in siedendem Eisessig und Behandlung des Reaktionsprodukts mit Salpetersäure (WITT, *B.* **20**, 1185). — Die durch Kochen des Nitrats mit Alkalilauge erhaltene freie Base löst sich in Äther mit gelber Farbe (WI.). — Das (nicht näher beschriebene) Chlorid liefert beim Behandeln mit



[1]) ω.ω'-Benzal-di-chinaldin existiert nach HAMER (*Soc.* **123** [1923], 249) in zwei krystallinischen Modifikationen, die bei 90—94° und bei 106,5—107,5° schmelzen.

[2]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Ammoniak und Luft in 80%igem Alkohol und nachfolgenden Ansäuern mit Salzsäure 7-Amino-1.2;3.4;5.6-tribenzo-phenazin-chlorphenylat-(9) (Syst. No. 3728); reagiert analog mit Methylamin und mit Anilin (KEHRMANN, WALTY, D. R. P. 97639; *C.* **1898** II, 691; *Frdl.* **5**, 364; K., EICHLER, *B.* **34**, 1212). — $C_{30}H_{19}N_2 \cdot NO_3$. Dichroitische Krystalle mit rotgelben und cantharidengrünen Flächen. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol mit gelbroter Farbe (WI.). Färbt Seide und Wolle lachsrot (WI.).

2. Stammkerne $C_{25}H_{16}N_2$.

1. ***6 (oder 7)-Methyl-[(benzo-1'.2':1.2)-(naphtho-2''.1'':3.4)-phenazin]*** [1], ***7 (oder 6)-Methyl-[chryseno-1'.2':2.3-chinoxalin]*** [1] $C_{25}H_{16}N_2$, Formel I oder II („Chrysotoluazin"). *B.* Aus Chrysochinon-(1.2) (Bd. VII, S. 827) und 3.4-Diamino-toluol in essigsaurer Lösung (LIEBERMANN, WITT, *B.* **20**, 2443; BAMBERGER, BURGDORF, *B.* **23**, 2438 Anm.). — Gelbe Nadeln (aus Benzol oder aus Chloroform + Alkohol). F: 176° (B., B.). Sublimiert bei höherer Temperatur unter teilweiser Verkohlung (L., W.). Sehr schwer löslich in kaltem Benzol (L., W.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelvioletter Farbe (L., W.).

2. ***10-Benzal-phthaloperin*** $C_{25}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 10-Benzyl-phthaloperinol-(10) (S. 478) mit Acetanhydrid (SACHS, *A.* **365**, 124). — Purpurrote Krystalle (aus Alkohol). F: 191°.

3. Stammkerne $C_{26}H_{18}N_2$.

1. ***2.3.6-Triphenyl-chinoxalin*** $C_{26}H_{18}N_2$, Formel III.

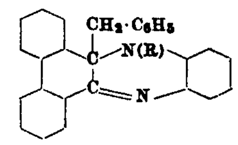
2.3.6 - Triphenyl - chinoxalin - hydroxyphenylat-(4), 2.3.4.6-Tetraphenyl-chinoxaliniumhydroxyd $C_{32}H_{24}ON_2$, Formel IV. *B.* Das Chlorid entsteht aus 4-Amino-3-anilino-diphenyl bei der Einw. von Benzil und Salzsäure (DZIURZYŃSKI, *C.* **1908** II, 948). — Die beim Behandeln des Chlorids mit Natronlauge entstehende freie Base löst sich in Alkohol mit gelbgrüner Fluorescenz. — $C_{32}H_{23}N_2 \cdot Cl$. Gelbe Krystalle (aus verd. Salzsäure). Die Fluorescenz der alkoh. Lösung verschwindet auf Zusatz von Säuren. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

2. ***Anhydro-bis-[2-amino-benzophenon]***, Diphenylphenhomazin $C_{26}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel. Das Molekulargewicht ist in Benzol kryoskopisch bestimmt (SONDHEIMER, *B.* **29**, 1273). — *B.* Bei langsamem Erhitzen von salzsaurem 2-Amino-benzophenon auf 130° (S.). — Gelbe Krystalle (aus Ligroin), Blättchen (aus Alkohol). F: 190°. Sublimierbar. Ziemlich leicht löslich in Äther, schwer in Alkohol, Benzol und Eisessig, sehr schwer in Ligroin. Ziemlich leicht löslich in konzentrierten, sehr schwer in verdünnten Mineralsäuren; unlöslich in Alkalien. — Geht beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 160° in 2-Amino-benzophenon über.

3. ***[Diphenylen-(2.2')-diimino]-dibenzyl*** $C_{26}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 1 Mol 2.2'-Diamino-diphenyl mit 1 Mol Benzil auf 160—170° (TÄUBER, *B.* **25**, 3288). — Gelbe Prismen (aus Eisessig oder Alkohol). Rhombisch bipyramidal (FOCK, *Z. Kr.* **32**, 254; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 354). F: 238°. In kleinen Mengen unzersetzt destillierbar. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Petroläther, leichter in Äther und Benzol. Unlöslich in Säuren. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam und Alkohol N.N'-Diphenylen-stilbendiamin (S. 337).

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

4. 11-Benzyl-9.11-dihydro-1.2;3.4-dibenzo-phenazin $C_{27}H_{20}N_2$, s. nebenstehende Formel (R = H).



9-Phenyl-11-benzyl-9.11-dihydro-1.2;3.4-dibenzo-phenazin $C_{33}H_{24}N_2$, s. nebenstehende Formel (R = C_6H_5). *B.* Neben 10-Phenyl-9-benzyl-9.10-dihydro-1.2;3.4-dibenzo-phenazin (S. 316) bei der Umsetzung von Flavindulinbromid (S. 327) mit Benzylmagnesiumchlorid in Äther (FREUND, RICHARD, *B.* **42**, 1117). — Gelbe Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 175—179°. — Geht bei mehrstündigem Erhitzen auf 120—130° in 10-Phenyl-9-benzyl-9.10-dihydro-1.2;3.4-dibenzo-phenazin über. — Löst sich in alkoh. Salzsäure mit roter Farbe.

5. Stammkerne $C_{28}H_{22}N_2$.

1. ***3.4.5.6-Tetraphenyl-x.x-dihydro-pyridazin*** $C_{28}H_{22}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus cis-α.α'-Dibenzoyl-stilben (Bd. VII, S. 843) beim Kochen mit Hydrazinhydrat in Alkohol (JAPP, WOOD, *Soc.* **87**, 710). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 207—208°.

2. ***2.3.5.6-Tetraphenyl-1.4-dihydro-pyrazin*** $C_{28}H_{22}N_2$ = $HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5):C(C_6H_5)}{C(C_6H_5):C(C_6H_5)}>NH$.

1.4-Di-α-naphthyl-2.3.5.6-tetraphenyl-1.4-dihydro-pyrazin $C_{48}H_{34}N_2$ = $C_{10}H_7\cdot N<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(C_6H_5):C(C_6H_5)}{C(C_6H_5):C(C_6H_5)}>N\cdot C_{10}H_7$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XII, S. 1221.

3. ***[4.4'-Dimethyl-diphenylen-(2.2')-diimino]-dibenzyl*** $C_{28}H_{22}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 1 Tl. 2.2'-Diamino-4.4'-dimethyl-diphenyl mit 1 Tl. Benzil auf 220° (NIEMENTOWSKI, *B.* **34**, 3334). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 242°. Unlöslich in siedendem Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Aceton, leichter in Benzol und Eisessig. Unlöslich in verd. Säuren. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

4. ***[5.5'-Dimethyl-diphenylen-(2.2')-diimino]-dibenzyl*** $C_{28}H_{22}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus durch Reduktion von 6.6'-Dinitro-3.3'-dimethyl-diphenyl erhaltenem 6.6'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenyl beim Erhitzen mit Benzil auf 160—170° (TÄUBER, *B.* **26**, 1705). — Gelbe Prismen. F: 235°. Unlöslich in Säuren. — Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam N.N'-[5.5'-Dimethyl-diphenylen-(2.2')]-stilbendiamin (S. 338).

6. 2.5-Diphenyl-3.6-dibenzyl-2.5-dihydro-pyrazin $C_{30}H_{26}N_2$ =

$N<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH(C_6H_5)}{CH(C_6H_5)\cdot C(CH_2\cdot C_6H_5)}>N$. *B.* Neben überwiegenden Mengen Bis-[α-phenacetyl-benzyl]-amin bei der Einw. von Ammoniak auf eine kalte alkoholische Lösung von Benzyl-[α-brom-benzyl]-keton (FRANCIS, *Soc.* **75**, 870). Wird in besserer Ausbeute durch Behandeln von Benzyl-[α-brom-benzyl]-keton mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak erhalten (F.). — Tafeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 147°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in Äther und Benzol.

U. Stammkerne $C_nH_{2n-36}N_2$.

1. Diacridyl-(9.9'), Biacridyl $C_{26}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Diacridyl-(9.9')-bis-jodmethylat (S. 343) auf 245—270° (DECKER, DUNANT, *B.* **42**, 1178). — Fast farblos. Schmilzt oberhalb 350°. — Die Lösungen in Mineralsäuren sind gelb und liefern bei der Umsetzung mit Kaliumjodid ein rotes Hydrojodid.

Diacridyl-(9.9')-bis-hydroxymethylat $C_{28}H_{24}O_2N_2$ = $(HO)(CH_3)NC_{13}H_8\cdot C_{13}H_8N(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Dinitrat entsteht aus dem gelben Niederschlag, den man bei der Reduktion

von N-Methyl-acridon mit Zinkstaub und Eisessig erhält, beim Behandeln mit warmer verdünnter Salpetersäure (DECKER, DUNANT, *B.* **42**, 1176). — Das Dijodid zerfällt beim Erhitzen auf 245—270° in Diacridyl-(9.9′) und Methyljodid. Das Dinitrat gibt mit Kaliumferricyanid in alkal. Lösung eine rote, krystallinische Verbindung, die bis 300° nicht schmilzt. Durch Reduktion des Nitrats mit Zinkstaub in Eisessig und nachfolgendes Ansäuern erhält man N-Methyl-acridiniumsalze. — Dijodid $C_{28}H_{22}N_2I_2$ (bei 110°). Rote Krystalle. Verhalten beim Erhitzen s. o. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Dinitrat $C_{28}H_{22}N_2(NO_3)_2$ (bei 110°). Blättchen (aus Wasser). Schmilzt nicht bis 330°. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol. — Dipikrat $C_{28}H_{22}N_2(O\cdot C_6H_2O_6N_3)_2$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Färbt sich bei ca. 250° orange und schmilzt bei ca. 300° (unkorr.; Zers.).

2. Tetraphenylpyrazin, Amaron („Ditolanazotid") $C_{28}H_{20}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Magnesiumnitrid im Rohr bis auf 240° (SNAPE, *Soc.* **71**, 527; SN., BROOKE, *Soc.* **71**, 532). Neben anderen Verbindungen beim Kochen von Benzaldehyd mit Formamid oder Acetamid (BÜLOW, *B.* **26**, 1973, 1974). Beim Erhitzen von Benzil mit Benzylamin in Gegenwart von Zinkchlorid auf 100°, neben Benzyllophin (JAPP, DAVIDSON, *Soc.* **67**, 35). Neben anderen Verbindungen bei der Reduktion von α-Benzilmonoxim mit Natriumamalgam in alkal. Lösung (BRAUN, V. MEYER, *B.* **21**, 1269), von α- und β-Benzildioxim mit Zinkstaub und siedender Natronlauge (AUWERS, V. M., *B.* **21**, 3525), von β-Benzildioxim mit Natriumamalgam und Essigsäure in Alkohol (POLONOWSKA, *B.* **21**, 489) oder mit Natrium und Alkohol (FEIST, ARNSTEIN, *B.* **28**, 3168). Bei der Reduktion von β-Benzilosazon (Bd. XV, S. 174) mit Natriumamalgam in siedendem Alkohol unter Durchleiten von Kohlendioxyd, neben anderen Verbindungen (SCHLENK, *J. pr.* [2] **78**, 61). Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Benzoin mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (JAPP, WILSON, *Soc.* **49**, 825, 828; J., BURTON, *Soc.* **51**, 101; vgl. LAURENT, *J. pr.* [1] **36**, 5; ERDMANN, *A.* **135**, 182). Entsteht als einziges Reaktionsprodukt beim Erhitzen von Benzoin mit Ammoniumformiat auf 230° (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 333) oder mit Ammoniumacetat auf höhere Temperatur (J., W., *Soc.* **49**, 829). Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Benzoin mit Acetamid, Butyramid, Isovaleramid, Oxamid, Malonamid, Succinamid und Salicylsäureamid auf 200° oder mit Benzamid auf 250—265° (SEAL, *Am. Soc.* **18**, 104). Neben anderen Verbindungen beim Erhitzen von Benzoinhydrazon auf 110° oder bei mehrtägigem Kochen von Benzoinhydrazon mit Alkohol (CURTIUS, BLUMER, *J. pr.* [2] **52**, 125, 127; vgl. SNAPE, BROOKE, *Soc.* **71**, 532; C., KASTNER, *J. pr.* [2] **83** [1911], 219). Aus Stilbendiamin (Bd. XIII, S. 249) und Benzil in siedendem Alkohol (FEIST, ARNSTEIN, *B.* **28**, 3180). Beim Erhitzen von Mesostilbendiamin (Bd. XIII, S. 250) mit Benzaldehyd auf 180—200° (GROSSMANN, *B.* **22**, 2302). Bei der Destillation von α-Benzalamino-phenylessigsäurenitril („Benzoylazotid", Bd. XIV, S. 469) (LAURENT, *Rev. scientifique* **18** [1845], 207; *A.* **52**, 356; *J. pr.* [1] **35**, 453; SN., BR., *Soc.* **71**, 530, 532).

C_6H_5, C_6H_5 / N / C_6H_5, C_6H_5 (Pyrazinring)

Nadeln (aus Alkohol) oder Prismen. Triklin (SEAL, *Am. Soc.* **18**, 116). F: 247,5° (JAPP, DAVIDSON, *Soc.* **67**, 35), 246—247° (GROSSMANN, *B.* **22**, 2302; BÜLOW, *B.* **26**, 1973), 246° (J., WILSON, *Soc.* **49**, 827), 245—246° (BRAUN, V. MEYER, *B.* **21**, 1270). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff (LAURENT, *A.* **52**, 357; *J. pr.* [1] **35**, 453; BR., M.; AUWERS, M., *B.* **21**, 3526; GR.; J., W.; FEIST, ARNSTEIN, *B.* **28**, 3180). — Tetraphenylpyrazin gibt mit Brom in Chloroform ein unbeständiges Additionsprodukt (SEAL, *Am. Soc.* **18**, 113). Gibt bei der Destillation über rotglühenden Natronkalk Phenanthrazin (S. 345) (JAPP, BURTON, *Soc.* **49**, 845). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv roter Farbe (LAU.), in konz. Salzsäure mit gelbroter Farbe (BÜ.), in alkoh. Salzsäure mit gelber Farbe (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 333).

Tetrakis-[4(?)-nitro-phenyl]-pyrazin $C_{28}H_{16}O_8N_6 = (O_2N\cdot C_6H_4)_4C_4N_2$. *B.* Durch Eintragen von Tetraphenylpyrazin in kalte rauchende Salpetersäure (BRAUN, V. MEYER, *B.* **21**, 1271; SEAL, *Am. Soc.* **18**, 114). — Gelbliches Pulver. Schmilzt bei 130—140° (B., M.), bei 140—150° (S.). Schwer löslich in Eisessig, leichter in Chloroform und Benzol, unlöslich in Alkohol, Äther und Ligroin (B., M.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe (S.).

3. 2.6-Diphenyl-3.5-dibenzyl-pyrazin $C_{30}H_{24}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.4-Dibenzyl-2.6-diphenyl-1.4-dihydro-pyrazin (S. 260) beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 170° (MASON, WINDER, *Soc.* **63**, 1371). — Fast farblose Tafeln (aus Alkohol). F: 146—147°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in Äther und Benzol. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die sich beim Erwärmen vertieft.

$C_6H_5\cdot CH_2$, $CH_2\cdot C_6H_5$ / N / C_6H_5, C_6H_5 (Pyrazinring)

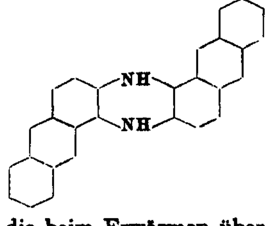
V. Stammkerne $C_nH_{2n-38}N_2$.

1. **Verbindung** $C_{26}H_{14}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 1.5-Dianilino-anthrachinon mit wasserentziehenden Mitteln (Bayer & Co., D.R.P. 126444; *C.* **1902** I, 79; *Frdl.* **6**, 421). — Dunkelblaue Krystalle. Löslich in Pyridin mit blauroter, in Eisessig mit blauer Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist in dicken Schichten rot, in dünnen violettblau.

2. Stammkerne $C_{28}H_{18}N_2$.

1. ***2.3-Diphenyl-5.6; 7.8-dibenzo-chinoxalin, 5.6-Diphenyl-[phenanthreno-9'.10':2.3-pyrazin]***[1]***, 5.6-Diphenyl-2.3-diphenylen-pyrazin*** $C_{28}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Stilbendiamin (Bd. XIII, S. 249) mit Phenanthrenchinon in siedendem Alkohol (Feist, Arnstein, *B.* **28**, 3180). — Hellbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 265°. Unlöslich in Wasser, löslich in Chloroform, Benzol, in heißem Eisessig und Alkohol.

2. ***9.10-Dihydro-[dinaphtho-2'.3':1.2; 2''.3'':5.6-phenazin]***[1]***, Dihydro-asymm.-diang.-dianthrazin*** $C_{28}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von fein verteiltem Indanthren (Syst. No. 3632) mit Zinkstaub und 4%iger Natronlauge in Wasserstoff-Atmosphäre (Scholl, *B.* **40**, 937). — Dunkelgrüne, metallglänzende Krystalle (aus Anilin). Löslich in Anilin mit rotbrauner Farbe. — Spaltet bei ca. 360° Wasserstoff ab und geht in asymm.-diang. Dianthrazin (s. u.) über. Gibt bei Oxydation mit Chromschwefelsäure und nachfolgendem Kochen mit Chinolin Indanthren. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe, in konz. Salpetersäure mit grünlicher Farbe, die beim Erwärmen über Blau und Blauviolett in Weinrot übergeht.



3. ***Verbindung*** $C_{28}H_{18}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.5-Di-p-toluidino-anthrachinon durch Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure auf 150—160° (Bayer & Co., D. R. P. 126444; *C.* **1902** I, 78; *Frdl.* **6**, 420). — Dunkelblaue, kupferglänzende Nadeln (aus Pyridin). Löslich in Pyridin mit blauroter Farbe und gelbbrauner Fluorescenz, in Eisessig mit blauer Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist in dicker Schicht rot, in dünner Schicht grünblau.

W. Stammkerne $C_nH_{2n-40}N_2$.

Stammkerne $C_{28}H_{16}N_2$.

1. ***[Dinaphtho-2'.3':1.2; 2''.3'':5.6-phenazin]***[1]***, [Dianthraceno-1'.2':2.3; 1''.2'':5.6-pyrazin]***[1]***, asymm.-diang. Dianthrazin, asymm.-diang. Anthrazin*** $C_{28}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Amino-anthracen beim Verschmelzen mit einem Gemisch von Kaliumhydroxyd und Natriumhydroxyd bei 220—230° (Bayer & Co., D.R.P. 172684; *C.* **1906** II, 725; *Frdl.* **8**, 340). Aus Dihydro-asymm.-diang.-dianthrazin (s. o.) beim Erhitzen auf ca. 360° (Scholl, *B.* **40**, 938). Aus Indanthren (Syst. No. 3632) beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) im Rohr auf 310—350° (Kaufler, *B.* **36**, 1722), beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor auf 210—220° (Scholl, Berblinger, *B.* **36**, 3443, 3444) und bei der Zinkstaub-Destillation (Sch., B.). — Braungelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Sublimiert von 340° (korr.) an, schmilzt bei ca. 390° (korr.) (Sch., B.). Löslich in heißem Nitrobenzol und Anisol, schwer löslich in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff (K.); fast unlöslich in niedrigsiedenden, schwer löslich in höhersiedenden Lösungsmitteln (Sch., B.); die verd. Lösungen fluorescieren gelbgrün (K.; Sch., B.). Unlöslich in verd. Säuren und Alkalien (K.). — Gibt bei Oxydation mit Chromschwefelsäure und nachfolgendem Kochen mit Chinolin

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

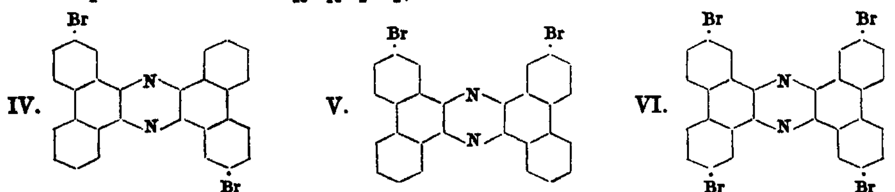
Indanthren (SCH., B.). Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Brom im Rohr auf 100° ein Oktabromderivat (s. u.) (SCHOLL, *B.* **40**, 937). Gibt beim Kochen mit Salpetersäure (D: 1,40) ein orangegelbes, durch siedendes Wasser hydrolysierbares Nitrat einer Verbindung $C_{28}H_{11}O_{14}N_7$ (SCH.). — Gibt mit warmer konz. Schwefelsäure eine schwarzbraune Lösung, die beim Verdünnen mit Wasser ein grünblaues Sulfat ausscheidet (SCH., B.). Löst sich in konz. Salpetersäure mit grünlicher, beim Erwärmen über Blau und Blauviolett in Weinrot übergehender Farbe (SCH., B.). — $C_{28}H_{16}N_2 + H_2SO_4$. Braunrote Nadeln. Wird durch siedendes Wasser hydrolysiert (SCH., *B.* **40**, 936). — Pikrat $C_{28}H_{16}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Rote Nadeln. Zerfällt beim Erwärmen mit Nitrobenzol oder Alkohol in die Komponenten (SCH., *B.* **40**, 937).

Oktabrom-asymm.-diang.-dianthrazin $C_{28}H_8N_2Br_8$. *B.* Durch Erhitzen von asymm.-diang. Dianthrazin mit überschüssigem Brom im Rohr auf 100° (SCHOLL, BERBLINGER, *B.* **40**, 937). — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol).

2. ***[(Dibenzo - 1'.2':1.2;1''.2'':5.6) - (naphtho - 2'''.1''':3.4) - phenazin]*** [1]), ***[(Naphtho - 2'.1':2.3) - (chryseno - 1''.2'':5.6) - pyrazin]*** [1]) oder ***[(Dibenzo-1'.2':3.4;1''.2'':5.6) - (naphtho - 1'''.2''':1.2)-phenazin]*** [1]), ***[(Naphtho-1'.2':2.3)-(chryseno-1''.2'':5.6)-pyrazin]*** [1]) $C_{28}H_{16}N_2$, Formel I oder II („Chrysonaphthazin"). *B.* Aus Chrysochinon-(1.2) (Bd. VII, S. 827) und Naphthylendiamin-(1.2) in essigsaurer Lösung (LIEBERMANN, WITT, *B.* **20**, 2443). — Gelbes Krystallpulver. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

3. ***Tetrabenzophenazin, [Diphenanthreno-9'.10':2.3; 9''.10'':5.6-pyrazin]*** [1]), ***Bis-diphenylen-pyrazin, Diphenanthrazin, Phenanthrazin*** $C_{28}H_{16}N_2$, Formel III. *B.* Neben überwiegenden Mengen Phenanthroxazin beim Einleiten von Ammoniak in eine auf 120—130° erhitzte Lösung von Phenanthrenhydrochinon in Cumol (BAMBERGER, GROB, *B.* **34**, 538). Beim Erhitzen von Phenanthrenchinon mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 100° (v. SOMMARUGA, *M.* **1**, 158; vgl. GRAEBE, *B.* **7**, 785; ANSCHÜTZ, SCHULTZ, *A.* **196**, 54), mit Ammoniumformiat im Rohr auf 240—250° (LEUCKART, *J. pr.* [2] **41**, 334), mit Ammoniumacetat im offenen Gefäß (ROBINSON, s. JAPP, WILSON, *Soc.* **49**, 830 Anm.) oder mit Acetamid und Eisessig im Rohr auf 220—230° (MASON, *Soc.* **55**, 108). Aus Phenanthrenchinon-monoimid beim Glühen mit Natronkalk (A., SCH., *A.* **196**, 53, 54). Beim Aufbewahren von feuchtem 9.10-Diamino-phenanthren an der Luft sowie beim Kochen von salzsaurem 9.10-Diamino-phenanthren mit Natriumacetat oder besser mit Phenanthrenchinon und Natriumacetat in Alkohol (PSCHORR, *B.* **35**, 2739). Bei der Destillation von Tetraphenylpyrazin über rotglühenden Natronkalk (JAPP, BURTON, *Soc.* **49**, 845). Beim Einleiten von Ammoniak in eine Lösung von Phenanthroxazin (Syst. No. 4210) in Nitrobenzol bei 130—140° (BA., GROB, *B.* **34**, 537). — Gelbe Nadeln (aus Nitrobenzol oder Cumol oder durch Sublimation). F: 440—441° (BA., GROB), 487° (PSCH.). Bei hoher Temperatur unzersetzt sublimierbar (v. S.). Unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, löslich in Anilin, Nitrobenzol und Phenol (L.); löslich in heißem Cumol mit blauvioletter Fluorescenz (BA., GROB). — Beim Übergießen mit konz. Schwefelsäure färbt sich die Säure zunächst rot; größere Mengen konz. Schwefelsäure lösen mit blauer, bei Zusatz von wenig Wasser in Rot übergehender Farbe (v. S.; vgl. A., SCH.; BA., GROB).

2'.2''(oder 2'.7'') - Dibrom - [diphenanthreno - 9'.10':2.3;9''.10'':5.6 - pyrazin], Dibromdiphenanthrazin $C_{28}H_{14}N_2Br_2$, Formel IV oder V. *B.* Durch Erhitzen von



2-Brom-phenanthrenchinon mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 130—140° (J. SCHMIDT, JUNGHANS, *B.* **37**, 3563). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bis 350°,

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

sublimiert bei stärkerem Erhitzen. Unlöslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, löslich in siedendem Nitrobenzol. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter, beim Erwärmen in Blau übergehender Farbe.

2′.7′.2″.7″-Tetrabrom-[diphenanthreno-9′.10′:2.3;9″.10″:5.6-pyrazin], Tetrabromdiphenanthrazin $C_{28}H_{12}N_2Br_4$, Formel VI auf S. 345. *B.* Durch Erhitzen von 2.7-Dibrom-phenanthrenchinon mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 140—150° (J. SCHMIDT, JUNGHANS, *B.* 37, 3570). — Hellgelbe, mikroskopische Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bis 350°.

4. ***2.9′;9.2′-Diimino-dianthryl-(1.1′), Flavanthrin*** $C_{28}H_{16}N_2$, s. nebenstehende Formel. Das Mol.-Gew. ist in Nitrobenzol ebullioskopisch bestimmt (SCHOLL, *B.* 41, 2327). — *B.* Aus Flavanthrinhydrat (Syst. No. 3524) beim Erhitzen auf 200—240° oder beim Erhitzen mit Nitrobenzol (SCH.). Beim Erhitzen von Flavanthren (Syst. No. 3611) mit 8—10 Tln. Zinkstaub oder besser durch Kochen von Flavanthren mit 1 Tl. Zinkstaub und 10 Tln. Acetanhydrid (BOHN, KUNZ; s. SCH., *B.* 41, 2328). — Braune Nadeln mit grünem Oberflächenglanz (aus Anilin). F: ca. 390° (SCH.). 100 Tle. siedendes Nitrobenzol lösen 2,5—3 Tle. (SCH.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumdichromat in konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur Flavanthren (SCH.). — Löslich in konz. Schwefelsäure mit grünblauer Farbe und braunroter Fluorescenz, in Salpetersäure (D: 1,4) bei gewöhnlicher Temperatur mit grüner Farbe und roter Fluorescenz, beim Erhitzen mit brauner Farbe (SCH.).

HN NH

Flavanthrinhydrat $C_{28}H_{18}ON_2$ s. Syst. No. 3524.

X. Stammkerne $C_nH_{2n-44}N_2$.

1. **9.4′-Diphenyl-[chinolino-2′.3′:2.3-acridin]**[1]**, 4′.4″-Diphenyl-[dichinolino-2′.3′:1.2;2″.3″:4.5-benzol]**[1]) $C_{32}H_{20}N_2$, Formel I.

6′.8′.6″.8″-Tetranitro-4′.4″-diphenyl-[dichinolino-2′.3′:1.2;2″.3″:4.5-benzol], Tetranitrodiphenylchinacridin $C_{32}H_{16}O_8N_6$, Formel II. *B.* Aus N.N′-Bis-[4.6-dinitro-

I. C_6H_5 N N C_6H_5 II. O_2N C_6H_5 N NO_2 O_2N N C_6H_5 NO_2

2-benzoyl-phenyl]-p-phenylendiamin (Bd. XIV, S. 80) beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure bei 95—100° (ULLMANN, BROIDO, *B.* 39, 367). — Braunes Pulver (aus Anilin + Alkohol). Schmilzt oberhalb 360°. Unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol, löslich in Eisessig und siedendem Toluol.

2. **4′.5′.4″.5″-Tetraphenyl-[dipyrrolo-2′.3′:1.2;3″.2″:4.5-benzol]**[1]) oder **4′.5′.4″.5″-Tetraphenyl-[dipyrrolo-2′.3′:1.2;2″.3″:3.4-benzol]**[1]) $C_{34}H_{24}N_2$, Formel III oder IV, m-Benzotetraphenyldipyrrol. *B.* Durch Erhitzen von Benzoin

III. $C_6H_5\cdot C$ — C$\cdot C_6H_5$; $C_6H_5\cdot C$ NH NH C$\cdot C_6H_5$ IV. $C_6H_5\cdot C$—NH; $C_6H_5\cdot C$; C$\cdot C_6H_5$; NH C$\cdot C_6H_5$

mit m-Phenylendiamin und etwas m-Phenylendiamin-hydrochlorid auf 180° (JAPP, MELDRUM, *Soc.* 75, 1044). — Nadeln (aus Solventnaphtha). F: 282°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol, löslich in Chloroform. — Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rötliche, grün fluorescierende Lösung.

3. **Phenyl-bis-[2-phenyl-indolyl-(3)]-methan, 3.3′-Benzal-bis-[2-phenyl-indol]** $C_{35}H_{26}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus

C—CH(C_6H_5)—C; NH C$\cdot C_6H_5$ $C_6H_5\cdot$C NH

2 Tln. 2-Phenyl-indol und 1 Tl. Benzaldehyd beim Erwärmen auf dem Wasserbad (E. FISCHER, SCHMITT, *B.* 21, 1074). — Blättchen (aus Aceton). F: 262—263° (unkorr.). Sehr schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in Aceton.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

4. **Phenyl-bis-[7-methyl-2-phenyl-indolyl-(3)]-methan, Benzal-bis-[7-methyl-2-phenyl-indol]** $C_{37}H_{30}N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2 Mol 7-Methyl-2-phenyl-indol und 1 Mol Benzaldehyd beim Erwärmen auf dem Wasserbad (BISCHLER, *B.* **25**, 2871). — Nadeln (aus Aceton). F: 255—256°. Leicht löslich in warmem Aceton, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und in kaltem Alkohol.

$C_6H_3(CH_3)<\overset{C}{NH}>\overset{\|}{C}\cdot C_6H_5$ — $C—CH(C_6H_5)—C$ — $C_6H_5\cdot\overset{\|}{C}<\overset{C}{NH}>C_6H_3(CH_3)$

Y. Stammkerne $C_nH_{2n-48}N_2$.

ω.ω.ω'.ω'-**Tetraphenyl-*ω.ω'*-di-*α*-pyrryl-p-xylol** $C_{40}H_{32}N_2$ =

$$\begin{array}{l} HC\text{——}CH \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad HC\text{——}CH \\ HC\cdot NH\cdot C\cdot C(C_6H_5)_2\cdot C_6H_4\cdot C(C_6H_5)_2\cdot C\cdot NH\cdot CH \end{array}$$

B. Beim Kochen von *ω.ω.ω'.ω'*-Tetraphenyl-p-xylylenglykol mit ca. 2 Mol Pyrrol in Eisessig (KHOTINSKY, PATZEWITCH, *B.* **42**, 3105). — Hat keinen Schmelzpunkt. Unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Benzol, Chloroform und heißem Nitrobenzol. — Zeigt die Fichtenspan-Reaktion.

Z. Stammkerne $C_nH_{2n-56}N_2$.

Phenyl-bis-[2-*β*-naphthyl-indolyl-(3)]-methan, 3.3'-Benzal-bis-[2-*β*-naphthyl-indol] $C_{43}H_{30}N_2$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4<\overset{C}{NH}>\overset{\|}{C}\cdot C_{10}H_7$ — $C—CH(C_6H_5)—C$ — $C_{10}H_7\cdot\overset{\|}{C}<\overset{C}{NH}>C_6H_4$

B. Aus 2 Mol 2-*β*-Naphthyl-indol und 1 Mol Benzaldehyd beim Erwärmen auf dem Wasserbad (BRUNCK, *A.* **272**, 205). — Rötliche Blättchen (aus Aceton). F: 246°.

II. Oxy-Verbindungen.

A. Monooxy-Verbindungen.

1. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n+2}ON_2$.

1. 4-Oxy-pyrazolidin $C_3H_8ON_2 = \begin{matrix} HO\cdot HC\text{——}CH_2 \\ H_2C\cdot NH\cdot NH \end{matrix}$.

1-Phenyl-4-oxy-pyrazolidin $C_9H_{12}ON_2 = \begin{matrix} HO\cdot HC\text{———}CH_2 \\ H_2C\cdot N(C_6H_5)\cdot NH \end{matrix}$. *B.* Bei längerer Einw. von Phenylhydrazin auf Epichlorhydrin in Äther unterhalb 15° (GERHARD, *B.* **24**, 352). — Prismen (aus Äther), Krystalle (aus Benzol). F: 103—104°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. — Reduziert FEHLINGsche Lösung beim Kochen. Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid das O(?)-Acetylderivat $C_{11}H_{14}O_2N_2$. Beim Erwärmen mit salzsaurem Phenylhydrazin in Benzol erhält man 1-Phenyl-pyrazol (S. 40) und Anilin. — Bei Einw. von Salpetersäure tritt eine violette Färbung auf, die bald in Braun übergeht. Chromtrioxyd bewirkt eine rote Färbung. Beim Zufügen von Ferrichlorid und Salzsäure erhält man eine weinrote Färbung. — $2C_9H_{12}ON_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbrote Krystalle. F: 156° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser und verd. Alkohol, unlöslich in Äther.

2. Oxy-Verbindungen $C_4H_{10}ON_2$.

1. ***Äthyliden-[α-oxy-äthyliden]-diamin*** $C_4H_{10}ON_2 = HN{<}\begin{matrix} C(OH)(CH_3) \\ CH(CH_3) \end{matrix}{>}NH$.

[β.β.β-Trichlor-äthyliden]-[β.β.β-trichlor-α-oxy-äthyliden]-diamin $C_4H_4ON_2Cl_6 = HN{<}\begin{matrix} C(OH)(CCl_3) \\ CH(CCl_3) \end{matrix}{>}NH$. *B.* Aus den beiden diastereomeren trimolekularen Didehydrochloralimiden $\begin{matrix} HN\text{—}C(CCl_3)\cdot NH \\ CCl_3\cdot HC\text{—}N\text{———}CH.CCl_3 \end{matrix}$ (Syst. No. 3797) beim Lösen in Alkohol und Sättigen der alkoh. Lösungen mit Chlorwasserstoff oder Erwärmen mit Platinchlorid (BÉHAL, CHOAY, *A. ch.* [6] **26**, 21). — Prismen (aus Alkohol). Rhombisch (FRIEDEL, *A. ch.* [6] **26**, 62). F: 151°. Unlöslich in Wasser, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen auf 160° im Vakuum sowie beim Erwärmen mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad Bis-trichloracetyl-bis-trichloräthyliden-triamin (Bd. II, S. 211) (B., CH., *A. ch.* [6] **26**, 25, 26); dieselbe Verbindung erhält man beim Kochen mit Methyljodid im Rohr (B., CH., *A. ch.* [6] **26**, 45). Beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren bilden sich Chloral, Trichloressigsäure und das der angewandten Säure entsprechende Ammoniumsalz (B., CH., *A. ch.* [6] **26**, 25).

O(?)-Benzoylderivat $C_{11}H_8O_2N_2Cl_6 = HN{<}\begin{matrix} C(O\cdot CO\cdot C_6H_5)(CCl_3) \\ CH(CCl_3) \end{matrix}{>}NH$ (?). *B.* Aus [β.β.β-Trichlor-äthyliden]-[β.β.β-trichlor-α-oxy-äthyliden]-diamin beim Erwärmen mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (BÉHAL, CHOAY, *A. ch.* [6] **26**, 23). — Krystalle (aus Alkohol). F: 209—210°. Unlöslich in Wasser, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

2. ***3-[β-Oxy-propyl]-hydrazimethylen*** $C_4H_{10}ON_2 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot HC{<}\begin{matrix} NH \\ NH \end{matrix}$.

1.2-Diphenyl-3-[β-oxy-propyl]-hydrazimethylen, N.N'-[γ-Oxy-butyliden]-hydrazobenzol $C_{16}H_{18}ON_2 = CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot HC{<}\begin{matrix} N\cdot C_6H_5 \\ N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Bei längerer Einw. von

überschüssigem Acetaldehyd auf Hydrazobenzol in Petroläther (RASSOW, *J. pr.* [2] **64**, 133; R., LUMMERZHEIM, *J. pr.* [2] **64**, 161). — Nadeln (aus Aceton + Wasser). F: 116—117° (R., L.).

1.2-Diphenyl-3-[β-methoxy-propyl]-hydrazimethylen, N.N'-[γ-Methoxy-butyliden]-hydrazobenzol $C_{17}H_{20}ON_2 = CH_3\cdot CH(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot HC\langle{N\cdot C_6H_5 \atop N\cdot C_6H_5}$. *B.* Beim Behandeln von Hydrazobenzol mit überschüssigem Acetaldehyd in Methanol (RASSOW, *J. pr.* [2] **64**, 133; R., LUMMERZHEIM, *J. pr.* [2] **64**, 162). Aus 1.2-Diphenyl-3-[β-äthoxy-propyl]-hydrazimethylen beim Erhitzen mit der 5-fachen Menge Methanol im Rohr auf 115—120° (R., L.). — Nadeln (aus Methanol). F: 81—82° (R., L.). Sehr leicht löslich in Äther, Aceton, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, leicht in heißem Methanol und Alkohol (R., L.). — Wird durch Säuren leicht zersetzt (R., L.).

1.2-Diphenyl-3-[β-äthoxy-propyl]-hydrazimethylen, N.N'-[γ-Äthoxy-butyliden]-hydrazobenzol $C_{18}H_{22}ON_2 = CH_3\cdot CH(O\cdot C_2H_5)\cdot CH_2\cdot HC\langle{N\cdot C_6H_5 \atop N\cdot C_6H_5}$. *B.* Beim Behandeln von Hydrazobenzol mit überschüssigem Acetaldehyd in 90%igem Alkohol (RASSOW, *J. pr.* [2] **64**, 133; R., LUMMERZHEIM, *J. pr.* [2] **64**, 157). Aus 1.2-Diphenyl-3-methyl-hydrazimethylen (S. 2) beim Behandeln mit überschüssigem Acetaldehyd in Alkohol (R., L., *J. pr.* [2] **64**, 153, 160). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 67—68° (R., L.). Sehr leicht löslich in kaltem Äther, Aceton, Benzol und Chloroform, leicht in heißem Methanol und Alkohol (R., L.). — Wird durch Säuren leicht zersetzt (R., L.). Liefert beim Erhitzen mit der 5-fachen Menge Methanol im Rohr auf 115—120° 1.2-Diphenyl-3-[β-methoxy-propyl]-hydrazimethylen (R., L.). Beim Behandeln mit Hydrazobenzol in Alkohol erhält man 1.2-Diphenyl-3-methyl-hydrazimethylen (R., L.).

2. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n}ON_2$.

1. Oxy-Verbindungen $C_3H_6ON_2$.

1. ***3-Oxy-Δ²-pyrazolin*** $C_3H_6ON_2 = {H_2C \text{———} C\cdot OH \atop H_2C\cdot NH\cdot N}$ ist desmotrop mit 3-Oxo-pyrazolidin, Pyrazolidon-(3), Syst. No. 3557.

x-Brom-[1-phenyl-3-äthoxy-Δ²-pyrazolin] $C_{11}H_{13}ON_2Br$. *B.* Beim Kochen von Dibrom-[1-phenyl-Δ²-pyrazolin] (S. 30) mit 10%iger alkoh. Kalilauge (E. FISCHER, KNOEVENAGEL, *A.* **239**, 199). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 65—66°. Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol, Chloroform, Äther und in warmem Ligroin; leicht löslich in konz. Salzsäure. — Wird durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 100° in Äthylchlorid und x-Brom-[1-phenyl-pyrazolon-(3)] (s. u.) übergeführt.

x-Brom-[1-phenyl-pyrazolon-(3)] $C_9H_7ON_2Br$. *B.* Beim Erhitzen von x-Brom-[1-phenyl-3-äthoxy-Δ²-pyrazolin] (s. o.) mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 100° (E. FISCHER, KNOEVENAGEL, *A.* **239**, 200). — Krystalle (aus Alkohol). F: 214° (F., KN.). Fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol; leicht löslich in Ammoniak und warmen verdünnten Alkalien (F., KN.). — Liefert beim Behandeln mit Natriumamalgam in warmer verdünnter Natronlauge 1-Phenyl-pyrazolon-(3) (Syst. No. 3559) (F., KN.; vgl. STOLZ, *B.* **27**, 407).

2. ***2-Oxy-Δ²-imidazolin*** $C_3H_6ON_2 = {H_2C\text{—}N \atop H_2C\cdot NH}\rangle C\cdot OH$ ist desmotrop mit 2-Oxo-imidazolidin, N.N'-Äthylen-harnstoff, Syst. No. 3557.

2-Mercapto-Δ²-imidazolin $C_3H_6N_2S = {H_2C\text{—}N \atop H_2C\cdot NH}\rangle C\cdot SH$ ist desmotrop mit 2-Thion-imidazolidin, N.N'-Äthylen-thioharnstoff, Syst. No. 3557.

2-Methylmercapto-Δ²-imidazolin, S-Methyl-N.N'-äthylen-isothioharnstoff $C_4H_8N_2S = {H_2C\text{—}N \atop H_2C\cdot NH}\rangle C\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus N.N'-Äthylen-thioharnstoff beim Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid in Methanol im Rohr auf 100° (SCHACHT, *Ar.* **235**, 451). — $C_4H_8N_2S + HCl$. Krystalle. F: 92°. — $C_4H_8N_2S + HI$. Krystalle. F: 145°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Chloroform. — $C_4H_8N_2S$

$+HCl+AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 194°. — $2C_4H_8N_2S+2HCl+PtCl_4$. Rote Krystalle. F: 178°. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 180°.

2-Äthylmercapto-Δ^2-imidazolin, S-Äthyl-N.N'-äthylen-isothioharnstoff $C_5H_{10}N_2S = \begin{matrix} H_2C—N \\ H_2C\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!C\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus N.N'-Äthylen-thioharnstoff (Syst. No. 3557) beim Erhitzen mit Äthyljodid und Alkohol im Rohr auf 100° (SCHACHT, *Ar.* **235**, 453). — $C_5H_{10}N_2S+HI$. Krystalle. F: ca. 157°. — $C_5H_{10}N_2S+HCl+AuCl_3$. Gelbe Nadeln. F: 142°. — $2C_5H_{10}N_2S+2HCl+PtCl_4$. Krystalle. F: 174°.

S.S'-Äthylen-bis-[2-mercapto-Δ^2-imidazolin] $C_8H_{14}N_4S_2 = \left[\begin{matrix} H_2C—N \\ H_2C\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!C\cdot S\cdot CH_2—\right]_2$. *B.* Das Hydrobromid entsteht aus N.N'-Äthylen-thioharnstoff (Syst. No. 3557) beim Erhitzen mit überschüssigem Äthylenbromid im Rohr auf 100° (SCHACHT, *Ar.* **235**, 455). — $C_8H_{14}N_4S_2+2HBr$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen. — $C_8H_{14}N_4S_2+2HCl+2AuCl_3$. Gelber, amorpher Niederschlag. — $C_8H_{14}N_4S_2+2HCl+PtCl_4$. Brauner, amorpher Niederschlag.

2. Oxy-Verbindungen $C_4H_8ON_2$.

1. ***2-Oxy-1.4.5.6-tetrahydro-pyrimidin*** $C_4H_8ON_2 = H_2C<\begin{matrix} CH_2—N \\ CH_2\cdot NH \end{matrix}>C\cdot OH$ ist desmotrop mit 2-Oxo-hexahydropyrimidin, N.N'-Trimethylen-harnstoff, Syst. No. 3557.

2-Mercapto-1.4.5.6-tetrahydro-pyrimidin $C_4H_8N_2S = H_2C<\begin{matrix} CH_2—N \\ CH_2\cdot NH \end{matrix}>C\cdot SH$ ist desmotrop mit 2-Thion-hexahydropyrimidin, N.N'-Trimethylen-thioharnstoff, Syst. No. 3557.

2. ***Isopropyliden-oxymethenyl-diamin*** $C_4H_8ON_2 = N<\begin{matrix} C(CH_3)_2 \\ C(OH) \end{matrix}>NH$.

Verbindung $C_{14}H_{19}N_3S_2 = N\leqslant\begin{matrix} C(CH_3)_2 \\ C(S\cdot CH_3) \end{matrix}>N\cdot C(S\cdot CH_3):N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 2 Tln. Dimethyl-p-tolyl-isodithiobiuret (Bd. XII, S. 951) und 1 Tl. Aceton mit Chlorwasserstoff (FROMM, SCHNEIDER, *A.* **348**, 169). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 164° (Zers.).

Verbindung $C_{19}H_{21}N_3S_2 = N\leqslant\begin{matrix} C(CH_3)_2 \\ C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5) \end{matrix}>N\cdot CS\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-Methyl-ω-phenyl-ms.ω'-isopropyliden-dithiobiuret $HN<\begin{matrix} C(CH_3)_2 \\ CS \end{matrix}>N\cdot CS\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$ (Syst. No. 3557) beim Behandeln mit Benzylchlorid und alkoh. Natronlauge (FROMM, JUNIUS, *B.* **28**, 1108). — Tafeln (aus Alkohol). F: 85°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, Petroläther und Chloroform, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit starker Salzsäure Ammoniak-[monothiocarbonsäure-S-benzylester]-[dithiocarbonsäure-benzylester] (Bd. VI, S. 462), Methylanilin, Benzylmercaptan, Aceton, Kohlendioxyd, Ammoniak und Schwefelwasserstoff.

Verbindung $C_{25}H_{25}N_3S_2 = N\leqslant\begin{matrix} C(CH_3)_2 \\ C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5) \end{matrix}>N\cdot C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5):N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus ω-Phenyl-ms.ω'-isopropyliden-dithiobiuret (Syst. No. 3557) beim Behandeln mit überschüssigem Benzylchlorid und alkoh. Natronlauge (FROMM, *A.* **275**, 37). — Krystalle (aus Alkohol). F: 128°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure Ammoniak-bis-[monothiocarbonsäure-S-benzylester] (Bd. VI, S. 460), Anilin, Aceton und Ammoniak.

3. 5-Oxy-3.4.4-trimethyl-Δ^2-pyrazolin $C_6H_{12}ON_2 = \begin{matrix} (CH_3)_2C——C\cdot CH_3 \\ HO\cdot HC\cdot NH\cdot N \end{matrix}$.

1-Phenyl-5-oxy-3.4.4-trimethyl-Δ^2-pyrazolin $C_{12}H_{16}ON_2 = \begin{matrix} (CH_3)_2C——C\cdot CH_3 \\ HO\cdot HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-3.4.4-trimethyl-pyrazolon-(5) beim Behandeln mit Natrium in Alkohol (KNORR, JOCHHEIM, *B.* **36**, 1275). — Krystalle (aus Ligroin). F: 118° (K., J.). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroläther und Wasser; löslich in verd. Säuren und Alkalien (K., J.). — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure oder rauchender Salzsäure 1-Phenyl-3.4.5-trimethyl-pyrazol (K., *B.* **36**, 1273; K., J.).

4. 2-Oxy-4.4.5.5-tetramethyl-Δ^2-imidazolin $C_7H_{14}ON_2 = \begin{matrix}(CH_3)_2C—N\\(CH_3)_2C\cdot NH\end{matrix}\!\!>C\cdot OH$.

2-Äthylmercapto-4.4.5.5-tetramethyl-Δ^2-imidazolin $C_9H_{18}N_2S = \begin{matrix}(CH_3)_2C—N\\(CH_3)_2C\cdot NH\end{matrix}\!\!>C\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 4.4.5.5-Tetramethyl-imidazolthion-(2) (Syst. No. 3557) mit Äthyljodid im Rohr auf 130° (HEILPERN, *M.* 17, 235). — $2C_9H_{18}N_2S + 2HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Orangerote Tafeln. F: 161—163°.

3. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-2}ON_2$.

1. Oxy-Verbindungen $C_3H_4ON_2$.

1. *3(bezw. 5)-Oxy-pyrazol* $C_3H_4ON_2 = \begin{matrix}HC——C\cdot OH\\HC\cdot NH\cdot N\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}HC{=\!=}C\cdot OH\\HC:N\cdot NH\end{matrix}$ ist desmotrop mit Pyrazolon-(3 bezw. 5), Syst. No. 3559.

1-Phenyl-5-äthoxy-pyrazol $C_{11}H_{12}ON_2 = \begin{matrix}HC{=\!=}C\cdot O\cdot C_2H_5\\HC:N\cdot N\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-äthoxy-pyrazol-carbonsäure-(3) auf 205° (WALKER, *Am.* 14, 583). — Krystalle (aus Ligroin). F: 34—35° (STOLZ, *B.* 28, 631). — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° erhält man 1-Phenyl-pyrazolon-(5) (ST.; Höchster Farbw., D. R. P. 77301; *Frdl.* 4, 1191). — $2C_{11}H_{12}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbliche Nadeln (aus alkoh. Salzsäure). F: 141° bis 143° (W.).

1-Phenyl-5-methylmercapto-pyrazol („Homopseudothiopyrin") $C_{10}H_{10}N_2S = \begin{matrix}HC{=\!=}C\cdot S\cdot CH_3\\HC:N\cdot N\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Durch Destillation von 2-Methyl-1-phenyl-5-methylmercapto-pyrazoliumjodid im Vakuum (MICHAELIS, *A.* 331, 223). — Gelbliches, dickes Öl. Kp_{14}: 142—143°.

2-Methyl-1-phenyl-5-methylmercapto-pyrazoliumhydroxyd $C_{11}H_{14}ON_2S = \begin{matrix}HC{=\!=\!=\!=}C\cdot S\cdot CH_3\\HC:N(CH_3)(OH)\cdot N\cdot C_6H_5\end{matrix}$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{11}H_{13}SN_2\cdot I$. *B.* Aus 2-Methyl-1-phenyl-pyrazolthion-(5) (Syst. No. 3559) und Methyljodid in Alkohol (MICHAELIS, *A.* 320, 30). Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 156°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

2. *4-Oxy-pyrazol* bezw. *4-Oxo-Δ^2-pyrazolin* $C_3H_4ON_2 = \begin{matrix}HO\cdot C——CH\\HC\cdot NH\cdot N\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}OC——CH\\H_2C\cdot NH\cdot N\end{matrix}$. *B.* Aus 4-Oxy-pyrazol-carbonsäure-(3 oder 5) durch Erhitzen auf 200—210° (WOLFF, LÜTTRINGHAUS, *A.* 313, 8). Aus 4-Oxy-pyrazol-dicarbonsäure-(3.5)-dimethylester durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 150° (DIMROTH, *A.* 335, 108). — Tafeln (aus Essigester + Chloroform oder aus Alkohol + Chloroform). F: 118—118,5° (W., L.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser, ziemlich leicht in Äther und warmem Essigester, schwer in Chloroform und Benzol (W., L.). — Reduziert ammoniakalische Silber-Lösung (W., L.). Gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine grünlichblaue, mit Natriumnitrit eine gelbgrüne Färbung (W., L.; vgl. D.). — $C_3H_4ON_2 + HCl$. Hygroskopische Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 149—151° (D.), 157° (W., L.). Leicht löslich in Alkohol und Wasser (W., L.; D.). — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 128—129° (W., L.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Benzol.

1-Methyl-4-oxy-pyrazol $C_4H_6ON_2 = \begin{matrix}HO\cdot C——CH\\HC\cdot N(CH_3)\cdot N\end{matrix}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 1.2-Dimethyl-4-oxy-pyrazoliumjodid durch Erhitzen zum Sieden (WOLFF, LÜTTRINGHAUS, *A.* 313, 11). — Gelbliches Öl. Leicht löslich in Wasser. — Die wäßr. Lösung wird durch Natriumnitrit und Salzsäure tiefgelb, durch Eisenchlorid vorübergehend blau gefärbt.

1-Methyl-4-benzoyloxy-pyrazol $C_{11}H_{10}O_2N_2 = \begin{matrix}C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C——CH\\HC\cdot N(CH_3)\cdot N\end{matrix}$. *B.* Aus 1-Methyl-4-oxy-pyrazol beim Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (W., L., *A.* 313, 12). — Prismen (aus Chloroform + Ligroin). F: 89°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Ligroin.

1.2-Dimethyl-4-oxy-pyrazoliumhydroxyd $C_5H_{10}O_2N_2$ = $\begin{matrix} HO\cdot C & \text{———} & CH \\ HC\cdot N(CH_3)\cdot N(CH_3)\cdot OH \end{matrix}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 4-Oxy-pyrazol mit der 5-fachen Menge Methyljodid und etwas Methanol im Rohr auf 120°; man erhält die freie Base aus dem Jodid durch Behandeln mit Silberoxyd (W., L., *A.* 313, 10). — Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Reduziert Silbernitrat-Lösung in der Wärme. Das Jodid liefert beim Erhitzen 1-Methyl-4-oxy-pyrazol. — Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung eine rote Färbung. — Jodid $C_5H_9ON_2\cdot I$. Nadeln (aus Alkohol). F: 141°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther und Chloroform. — Chloroplatinat. Nadeln. Zersetzt sich bei 212°. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

1-Phenyl-4-oxy-pyrazol $C_9H_8ON_2$ = $\begin{matrix} HO\cdot C & \text{———} & CH \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Aus 1-Phenyl-4-oxy-pyrazol-carbonsäure-(3) durch Erhitzen auf 220—250° (Wolff, Fertig, *A.* 313, 17). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Wasser), Prismen (aus Chloroform + Benzol). F: 119—120°. Kp_{738}: 335° (teilweise Zers.). Löslich in 570 Tln. Wasser von 25°, in 50—60 Tln. siedendem Wasser; leicht löslich in warmem Alkohol, ziemlich leicht in heißem Chloroform, schwerer in Äther und Benzol. — Reduziert Fehlingsche Lösung und Silbernitrat-Lösung in der Wärme. Liefert beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid auf 150° 1-Phenyl-4-chlor-pyrazol. Bei der Einw. von Benzoldiazoniumsalz-Lösung in alkal. Lösung erhält man 1-Phenyl-5-benzolazo-4-oxy-pyrazol (Syst. No. 3784). — Gibt mit Eisenchlorid in alkoh. Lösung eine grüne Färbung, in wäßr. Lösung eine blaue Färbung, die bald verblaßt; mit Natriumnitrit und Essigsäure entsteht eine gelbrote Färbung. — Hydrochlorid. Prismen. F: 80°. Verliert an der Luft Salzsäure. — $2C_9H_8ON_2 + 2HCl + PtCl_4 + 5H_2O$. Krystalle (aus Salzsäure). F: ca. 180° (Zers.). Wird durch Wasser zersetzt.

1-Phenyl-4-benzoyloxy-pyrazol $C_{16}H_{12}O_2N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C & \text{———} & CH \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-4-oxy-pyrazol durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (Wolff, Fertig, *A.* 313, 19). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 78°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

1-Phenyl-4-anilinoformyloxy-pyrazol $C_{16}H_{13}O_2N_3$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot NH\cdot CO\cdot O\cdot C & \text{———} & CH \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-4-oxy-pyrazol und Phenylisocyanat (Wolff, Fertig, *A.* 313, 20). — Nadeln (aus Alkohol). F: 168°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Äther.

2-Methyl-1-phenyl-4-oxy-pyrazoliumhydroxyd $C_{10}H_{12}O_2N_2$ = $\begin{matrix} HO\cdot C & \text{———} & CH \\ HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot OH \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Jodid entsteht aus 1-Phenyl-4-oxy-pyrazol durch Erhitzen mit Methyljodid in Methanol auf 100°; man erhält die freie Base aus dem Jodid durch Behandeln mit Silberoxyd (Wolff, Fertig, *A.* 313, 23). — Prismen (aus Chloroform). Färbt sich bei 120° und zersetzt sich bei 132—135°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und heißem Chloroform, unlöslich in Äther. — Reduziert Silbernitrat-Lösung in der Wärme. — Gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine rote Färbung, mit Kupfersulfat eine blaue Fällung. — Chlorid. Prismen. Zersetzt sich bei 203°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Jodid $C_{10}H_{11}ON_2\cdot I$. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 195°. Leicht löslich in Wasser und siedendem Alkohol, unlöslich in Äther. — $2C_{10}H_{11}ON_2\cdot Cl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Blättchen oder Prismen. F: 193° (Zers.).

1-Benzoyl-4-benzoyloxy-pyrazol, O.N-Dibenzoyl-[4-oxy-pyrazol] $C_{17}H_{12}O_3N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C & \text{———} & CH \\ HC\cdot N(CO\cdot C_6H_5)\cdot N \end{matrix}$. *B.* Beim Schütteln von 4-Oxy-pyrazol mit Benzoylchlorid und Soda-Lösung (W., L., *A.* 313, 10). — Nadeln (aus Alkohol). F: 109°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, schwer in Äther und Alkohol.

3. ***2-Oxy-imidazol*** $C_3H_4ON_2$ = $\begin{matrix} HC—N \\ HC\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!C\cdot OH$ ist desmotrop mit 2-Oxo-Δ^4-imidazolin, Imidazolon-(2), Syst. No. 3559.

2-Mercapto-imidazol, [Imidazyl-(2)]-mercaptan $C_3H_4N_2S$ = $\begin{matrix} HC—N \\ HC\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!C\cdot SH$ ist desmotrop mit Imidazolthion-(2), Syst. No. 3559.

2-Methylmercapto-imidazol $C_4H_6N_2S = \begin{matrix} HC—N \\ \| \\ HC·NH \end{matrix}\!\!>\!C·S·CH_3$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus Imidazolthion-(2) und Methyljodid in Alkohol; man erhält die freie Base aus dem Hydrojodid durch Behandeln mit Kaliumcarbonat-Lösung (MARCKWALD, *B.* **25**, 2360). — Krystalle (aus Wasser). F: 139°. Siedet fast unzersetzt bei 251—252°. Ziemlich leicht löslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln. — $2C_4H_6N_2S + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle. F: ca. 187° (Zers.). Schwer löslich. — Pikrat $C_4H_6N_2S + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nädelchen. F: ca. 186°.

1-Methyl-2-methylmercapto-imidazol $C_5H_8N_2S = \begin{matrix} HC——N \\ \| \\ HC·N(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!C·S·CH_3$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus 1-Methyl-imidazolthion-(2) und Methyljodid in Chloroform; man erhält die freie Base aus dem Hydrojodid durch Einw. von Alkali (WOHL, MARCKWALD, *B.* **22**, 1356). — Kp: 225° (unkorr.). Mischbar mit Wasser, Alkohol und Äther. — Liefert beim Kochen mit verd. Salpetersäure 1-Methyl-4(oder 5)-nitro-2-methylmercapto-imidazol. — $C_5H_8N_2S + HI$. Nadeln. F: 148°. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln.

Dimethyl-[1-methyl-imidazyl-(2)]-sulfoniumhydroxyd $C_6H_{12}ON_2S = \begin{matrix} HC——N \\ \| \\ HC·N(CH_3) \end{matrix}\!\!>\!C·S(CH_3)_2·OH$. — Jodid $C_6H_{11}SN_2·I$. *B.* Aus 1-Methyl-2-methylmercapto-imidazol bei der Einw. von Methyljodid (WOHL, MARCKWALD, *B.* **22**, 1357). F: 173°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, sonst unlöslich. Wird beim Erwärmen mit Alkalien unter Bildung von Methylmercaptan zersetzt.

1-Phenyl-2-methylmercapto-imidazol $C_{10}H_{10}N_2S = \begin{matrix} HC——N \\ \| \\ HC·N(C_6H_5) \end{matrix}\!\!>\!C·S·CH_3$. *B.* Aus 1-Phenyl-imidazolthion-(2) beim Stehenlassen mit Methyljodid in alkoh. Lösung oder beim Kochen mit Methyljodid und alkoh. Natronlauge (WOHL, MARCKWALD, *B.* **22**, 573). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 54°. Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — $C_{10}H_{10}N_2S + HI$. Nadeln. F: 152°. — Pikrat $C_{10}H_{10}N_2S + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

Dimethyl-[1-phenyl-imidazyl-(2)]-sulfoniumhydroxyd $C_{11}H_{14}ON_2S = \begin{matrix} HC——N \\ \| \\ HC·N(C_6H_5) \end{matrix}\!\!>\!C·S(CH_3)_2·OH$. — Jodid $C_{11}H_{13}SN_2·I$. *B.* Aus 1-Phenyl-2-methylmercapto-imidazol bei der Einw. von Methyljodid (WOHL, MARCKWALD, *B.* **22**, 575). Nadeln. F: 177°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser. Beim Kochen mit Kalilauge entweicht Methylmercaptan.

1-p-Tolyl-2-methylmercapto-imidazol $C_{11}H_{12}N_2S = \begin{matrix} HC——N \\ \| \\ HC·N(C_6H_4·CH_3) \end{matrix}\!\!>\!C·S·CH_3$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus 1-p-Tolyl-imidazolthion-(2) und Methyljodid in Alkohol; man erhält die Base aus dem Hydrojodid durch Behandeln mit Alkalilauge (MARCKWALD, *B.* **25**, 2364). — Nadeln. F: 90°. Sublimiert unzersetzt. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in den meisten übrigen Lösungsmitteln. — $C_{11}H_{12}N_2S + HI$. Nadeln. F: 95°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. — $2C_{11}H_{12}N_2S + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — Pikrat. Gelber Niederschlag (aus Alkohol). F: 140°.

Dimethyl-[1-p-tolyl-imidazyl-(2)]-sulfoniumhydroxyd $C_{12}H_{16}ON_2S = \begin{matrix} HC——N \\ \| \\ HC·N(C_6H_4·CH_3) \end{matrix}\!\!>\!C·S(CH_3)_2·OH$. — Jodid $C_{12}H_{15}SN_2·I$. *B.* Aus 1-p-Tolyl-2-methylmercapto-imidazol und Methyljodid in Chloroform (MARCKWALD, *B.* **25**, 2364). Nadeln. F: 162°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in Äther.

1-[2.4-Dimethyl-phenyl]-2-methylmercapto-imidazol $C_{12}H_{14}N_2S = \begin{matrix} HC——N \\ \| \\ HC·N[C_6H_3(CH_3)_2] \end{matrix}\!\!>\!C·S·CH_3$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus 1-[2.4-Dimethyl-phenyl]-imidazolthion-(2) bei der Einw. von Methyljodid; man erhält die Base aus dem Hydrojodid durch Behandeln mit Ammoniak (MARCKWALD, *B.* **25**, 2367). — Öl. Nicht unzersetzt destillierbar. — $C_{12}H_{14}N_2S + HI$. F: 165°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in den meisten übrigen Lösungsmitteln. — $2C_{12}H_{14}N_2S + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Krystalle. F: 209° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol. — Pikrat $C_{12}H_{14}N_2S + C_6H_3O_7N_3$. F: 158—159°. Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in heißem Alkohol, sehr schwer löslich in den übrigen Lösungsmitteln.

Dimethyl-[1-(2.4-dimethyl-phenyl)-imidazyl-(2)]-sulfoniumhydroxyd $C_{13}H_{18}ON_2S = \begin{matrix}HC\text{———}N\\ \| \\ HC\cdot N[C_6H_3(CH_3)_2]\end{matrix}\!\!>\!C\cdot S(CH_3)_2\cdot OH$. — Jodid $C_{13}H_{17}SN_2\cdot I$. *B.* Aus 1-[2.4-Dimethyl-phenyl]-2-methylmercapto-imidazol und Methyljodid (MARCKWALD, *B.* **25**, 2368). Krystalle. F: 169—170°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in den meisten anderen Lösungsmitteln.

1-α-Naphthyl-2-methylmercapto-imidazol $C_{14}H_{12}N_2S = \begin{matrix}HC\text{———}N\\ \| \\ HC\cdot N(C_{10}H_7)\end{matrix}\!\!>\!C\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus 1-α-Naphthyl-imidazolthion-(2) bei der Einw. von Methyljodid; man erhält die Base durch Behandeln des Hydrojodids mit Alkalilauge (MARCKWALD, *B.* **25**, 2372). — Krystalle. F: 127°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — $2C_{14}H_{12}N_2S + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Pikrat $C_{14}H_{12}N_2S + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 162°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

1-Methyl-4 (oder 5)-nitro-2-methylmercapto-imidazol $C_5H_7N_3S = \begin{matrix}O_2N\cdot C\text{———}N\\ \| \\ HC\cdot N(CH_3)\end{matrix}\!\!>\!C\cdot S\cdot CH_3$ oder $\begin{matrix}O_2N\cdot C\cdot N(CH_3)\\ \| \\ HC\text{———}N\end{matrix}\!\!>\!C\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Methyl-2-methylmercapto-imidazol durch Kochen mit verd. Salpetersäure (WOHL, MARCKWALD, *B.* **22**, 1357). — Gelbe Nädelchen (aus säurehaltigem Wasser). F: 85°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — $2C_5H_7O_2N_3S + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle. F: 197° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

1-Phenyl-4 (oder 5)-nitro-2-methylmercapto-imidazol $C_{10}H_9O_2N_3S = \begin{matrix}O_2N\cdot C\text{———}N\\ \| \\ HC\cdot N(C_6H_5)\end{matrix}\!\!>\!C\cdot S\cdot CH_3$ oder $\begin{matrix}O_2N\cdot C\cdot N(C_6H_5)\\ \| \\ HC\text{———}N\end{matrix}\!\!>\!C\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Phenyl-2-methylmercapto-imidazol durch Erhitzen mit verd. Salpetersäure (WOHL, MARCKWALD, *B.* **22**, 574, 1357). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 115—116°. Schwer löslich in Wasser, leicht in den meisten anderen Lösungsmitteln.

2. Oxy-Verbindungen $C_4H_6ON_2$.

1. ***2-Oxy-1.4-dihydro-pyrimidin*** $C_4H_6ON_2 = HC\!<\!\begin{matrix}CH_2\text{—}N\\ CH\cdot NH\end{matrix}\!>\!C\cdot OH$.

1-Phenyl-2-mercapto-1.4-dihydro-pyrimidin $C_{10}H_{10}N_2S = HC\!<\!\begin{matrix}CH_2\text{———}N\\ CH\cdot N(C_6H_5)\end{matrix}\!>\!C\cdot SH$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-2-thion-1.2.3.4-tetrahydro-pyrimidin, Syst. No. 3560.

2. ***5(bezw. 3)-Oxy-3(bezw. 5)-methyl-pyrazol*** $C_4H_6ON_2 = \begin{matrix}HC\text{———}C\cdot CH_3\\ \| \quad\quad \| \\ HO\cdot C\cdot NH\cdot N\end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix}HC\text{===}C\cdot CH_3\\ | \quad\quad | \\ HO\cdot C{:}N\cdot NH\end{matrix}$ ist desmotrop mit 3-Methyl-pyrazolon-(5), Syst. No. 3561.

Funktionelle Derivate des 5(bezw. 3)-Oxy-3(bezw. 5)-methyl-pyrazols.

5-Äthoxy-3-methyl-pyrazol $C_6H_{10}ON_2 = \begin{matrix}HC\text{———}C\cdot CH_3\\ \| \quad\quad \| \\ C_2H_5\cdot O\cdot C\cdot NH\cdot N\end{matrix}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Durch Erhitzen von Acetessigester mit Hydrazinsulfat in wäßr. Lösung auf dem Wasserbad (WOLFF, *B.* **37**, 2834). Aus dem Azin des Acetessigesters durch Einw. von Salzsäure (W., *B.* **37**, 2829, 2831). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 66—67°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, ziemlich leicht in Äther und Wasser. Sehr leicht löslich in Salzsäure, unlöslich in Natronlauge. — Wird durch Schwefelsäure bei 140—150° zu 3-Methyl-pyrazolon-(5) verseift.

1-Phenyl-5-oxy-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_{10}ON_2 = \begin{matrix}HC\text{———}C\cdot CH_3\\ \| \quad\quad \| \\ HO\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{matrix}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5), Syst. No. 3561.

1-Phenyl-3-oxy-5-methyl-pyrazol $C_{10}H_{10}ON_2 = \begin{matrix}HC\text{===}C\cdot CH_3\\ | \quad\quad | \\ HO\cdot C{:}N\cdot N\cdot C_6H_5\end{matrix}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-5-methyl-pyrazolon-(3), Syst. No. 3561.

1-Phenyl-5-methoxy-3-methyl-pyrazol $C_{11}H_{12}ON_2 = \begin{matrix} HC & \text{———} & C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{matrix}$. *B.* Aus Acetessigsäure-methylester und Phenylhydrazin in saurer Lösung (KNORR, *B.* **28**, 713). Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) in Methanol und Diazomethan in Äther (v. PECHMANN, *B.* **28**, 1626). Aus 1-Phenyl-5-[carbomethoxy-oxy]-3-methyl-pyrazol durch Erhitzen auf ca. 200° (HIMMELBAUER, *J. pr.* [2] **54**, 186, 188). — Kp_{725}: 277—282°; Kp_{212}: 239—240° (v. P.); Kp_{225}: 247—248° (K.); Kp_{10}: 180° (H.). Ziemlich schwer flüchtig mit Wasserdampf (H.). — Lagert sich beim Erhitzen auf 250° in 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) um (STOLZ, D.R.P. 95643; *C.* **1898** I, 812; *Frdl.* **5**, 779). — $2C_{11}H_{12}ON_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Blättchen (aus Salzsäure). Zersetzt sich bei 180—182° (K.).

1-Phenyl-3-methoxy-5-methyl-pyrazol $C_{11}H_{12}ON_2 = \begin{matrix} HC{=\!=}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot O\cdot C{:}N\cdot N\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-methyl-pyrazolon-(3) und Methyljodid in Natriumäthylat-Lösung (MICHAELIS, *A.* **338**, 282). — Esterartig riechendes Öl. Kp: 273—275°; Kp_{16}: 150—160°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. Leicht löslich in verd. Salzsäure. — Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid 1-Phenyl-3-methoxy-2.5-dimethyl-pyrazoliumjodid.

1-Phenyl-5-äthoxy-3-methyl-pyrazol $C_{12}H_{14}ON_2 = \begin{matrix} HC & \text{———} & C\cdot CH_3 \\ C_2H_5\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{matrix}$. *B.* Aus Acetessigester und Phenylhydrazin in saurer Lösung (FREER, *J. pr.* [2] **45**, 415; **47**, 247; STOLZ, *B.* **28**, 631, 632; KNORR, *B.* **28**, 710; Höchster Farbw., D.R.P. 72824; *Frdl.* **3**, 936). Aus Acetessigsäureäthylester-phenylhydrazon bei der Einw. von Acetylchlorid in Äther (NEF, *A.* **266**, 76; FR., *Am.* **14**, 420; *J. pr.* [2] **47**, 248, 250; ST., *B.* **28**, 631, 632). Aus 1-Phenyl-5-[carbäthoxy-oxy]-3-methyl-pyrazol durch Erhitzen auf 230—300° (HIMMELBAUER, *J. pr.* [2] **54**, 189, 191). — Tafeln (aus Ligroin). F: ca. 40° (H.; K.), 38,5° (ST., *B.* **28**, 632). Kp_{752}: 300—302° (korr.); Kp_{43}: 258° (K.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Löslich in konzentrierten, schwer löslich in sehr verdünnten Säuren, unlöslich in Alkalien (K.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 1-Phenyl-3-methyl-Δ^2-pyrazolin (K.). Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 160—170° erhält man 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (ST., *B.* **28**, 632; K.). Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und Methanol auf 115° und Kochen des Reaktionsprodukts mit Natronlauge Antipyrin (K.; Höchster Farbw., D.R.P. 72824). Beim Erhitzen mit Jodessigsäureäthylester auf 100° und nachfolgenden Behandeln mit Natronlauge erhält man 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5)-essigsäure-(2) (ST., *J. pr.* [2] **55**, 156). — $2C_{12}H_{14}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Spieße. F: 180° (bei langsamem Erhitzen) (K.; H.), 195° (bei raschem Erhitzen) (K.).

1-Phenyl-5-[β-oxy-äthoxy]-3-methyl-pyrazol $C_{12}H_{14}O_2N_2 = \begin{matrix} HC & \text{———} & C\cdot CH_3 \\ HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) durch Kochen mit β-Chlor-äthylalkohol und Natriumäthylat-Lösung (KNORR, *B.* **28**, 713; Höchster Farbw., D.R.P. 66610; *Frdl.* **3**, 929; vgl. K., D.R.P. 74912; *Frdl.* **3**, 939). — Nadeln mit 1 H_2O (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 62—63°, wasserfrei bei 53—54° (K., *B.* **28**, 713; H. F.). Unlöslich in Natronlauge, leicht löslich in Säuren (H. F.). — Gibt bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol 1-Phenyl-3-methyl-Δ^2-pyrazolin, bei der Spaltung mit Salzsäure 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5), bei der Methylierung Antipyrin (K., *B.* **28**, 713).

1-Phenyl-5-acetoxy-3-methyl-pyrazol $C_{12}H_{12}O_2N_2 = \begin{matrix} HC & \text{———} & C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot CO\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) durch Kochen mit Acetylchlorid in Benzol (HIMMELBAUER, *J. pr.* [2] **54**, 207). — Kp_{10}: ca. 200°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser, Alkalien und Säuren. — Gibt bei Behandlung mit Phosphoroxychlorid 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol (MICHAELIS, BENDER, *B.* **36**, 530).

1-Phenyl-5-butyryloxy-3-methyl-pyrazol $C_{14}H_{16}O_2N_2 = \begin{matrix} HC & \text{———} & C\cdot CH_3 \\ C_2H_5\cdot CH_2\cdot CO\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{matrix}$. *B.* Durch Einw. von Butyrylchlorid auf eine alkal. Lösung von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (MICHAELIS, BENDER, *B.* **36**, 530). — Kp_8: 172°.

1-Phenyl-5-benzoyloxy-3-methyl-pyrazol $C_{17}H_{14}O_2N_2 = \begin{matrix} HC & \text{———} & C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. STOLZ, *J. pr.* [2] **55**, 146. — *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (NEF, *A.* **266**, 125; HIMMELBAUER, *J. pr.* [2] **54**, 202). Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf das Silbersalz des 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolons-(5) (N.). Aus 1-Phenyl-5-benzoyloxy-2.3-dimethyl-pyrazoliumchlorid beim Erhitzen auf 180° (KNORR, RABE, *A.* **293**, 44). — Krystalle (aus Alkohol).

F: 75° (N.), 76° (H.). Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Ligroin, unlöslich in Wasser, in verd. Säuren und Alkalien (N.; H.). — Beim Erwärmen mit Natriumäthylat-Lösung oder alkoh. Ammoniak erhält man 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (H.). Liefert bei der Einw. von Phosphoroxychlorid 1-Phenyl-5-chlor-3-methyl-pyrazol (MICHAELIS, BENDER, *B.* **36**, 530). Gibt bei Einw. von Phenylhydrazin in Äther 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) und β-Benzoyl-phenylhydrazin (H.).

1-Phenyl-3-benzoyloxy-5-methyl-pyrazol $C_{17}H_{14}O_2N_2$ = $\begin{matrix}HC{=\!=}C\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C{:}N\cdot N\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-methyl-pyrazolon-(3) und Benzoylchlorid in Natronlauge (MICHAELIS, *A.* **338**, 278). — Nadeln (aus Alkohol). F: 64—65°.

1-[4-Brom-phenyl]-3-benzoyloxy-5-methyl-pyrazol $C_{17}H_{13}O_2N_2Br$ = $\begin{matrix}HC{=\!=}C\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C{:}N\cdot N\cdot C_6H_4Br\end{matrix}$. *B.* Aus 1-[4-Brom-phenyl]-5-methyl-pyrazolon-(3) und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (MICHAELIS, STIEGLER, *A.* **358**, 132). — Nadeln. F: 86°.

1-[3-Nitro-phenyl]-3-benzoyloxy-5-methyl-pyrazol $C_{17}H_{13}O_4N_3$ = $\begin{matrix}HC{=\!=}C\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C{:}N\cdot N\cdot C_6H_4\cdot NO_2\end{matrix}$. *B.* Aus 1-[3-Nitro-phenyl]-5-methyl-pyrazolon-(3) und Benzoylchlorid in Natriumäthylat-Lösung (MICHAELIS, STIEGLER, *A.* **358**, 150). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 130°.

1-Phenyl-5-[carbomethoxy-oxy]-3-methyl-pyrazol, [1-Phenyl-5-oxy-3-methyl-pyrazol]-O-carbonsäuremethylester $C_{12}H_{12}O_3N_2$ = $\begin{matrix}HC\text{———}C\cdot CH_3\\ CH_3\cdot O_2C\cdot O\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. STOLZ, *J. pr.* [2] **55**, 149. — *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) und Chlorameisensäuremethylester beim Aufbewahren in Natronlauge oder in Natriumäthylat-Lösung oder beim Erhitzen auf 100° (HIMMELBAUER, *J. pr.* [2] **54**, 180). — Krystalle (aus Alkohol). F: 52° (H.). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer in Wasser (H.). — Wird leicht zu 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) verseift (H.). Liefert beim Erhitzen auf ca. 200° Antipyrin und 1-Phenyl-5-methoxy-3-methyl-pyrazol (H.).

1-Phenyl-5-[carbäthoxy-oxy]-3-methyl-pyrazol, [1-Phenyl-5-oxy-3-methyl-pyrazol]-O-carbonsäureäthylester $C_{13}H_{14}O_3N_2$ = $\begin{matrix}HC\text{———}C\cdot CH_3\\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot O\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. STOLZ, *J. pr.* [2] **55**, 149. — *B.* Analog dem Methylester (HIMMELBAUER, *J. pr.* [2] **54**, 189). — Krystalle (aus Äther). F: 28° (H.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser (H.). — Wird leicht zu 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) verseift (H.). Liefert beim Erhitzen auf 230—300° 1-Phenyl-5-äthoxy-3-methyl-pyrazol, 2-Äthyl-1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) und eine Verbindung $C_{21}H_{16}O_2N_4$ [s. bei 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (Syst. No. 3561)] (H.).

1-Phenyl-5-[carboxy-methoxy]-3-methyl-pyrazol, [1-Phenyl-5-oxy-3-methyl-pyrazol]-O-essigsäure $C_{12}H_{12}O_3N_2$ = $\begin{matrix}HC\text{———}C\cdot CH_3\\ HO_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{matrix}$. *B.* Der Äthylester entsteht durch Kochen von 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) und Chloressigsäureäthylester in Natriumäthylat-Lösung; man erhält die freie Säure aus dem Äthylester durch Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (STOLZ, *J. pr.* [2] **55**, 157; Höchster Farbw., D. R. P. 84142; *Frdl.* **4**, 1192). — Nadeln oder Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 158° (ST.). Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem Wasser (ST.). — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) (ST.).

Methylester $C_{13}H_{14}O_3N_2$ = $\begin{matrix}HC\text{———}C\cdot CH_3\\ CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{matrix}$. *B.* Aus der Säure (s. die vorhergehende Verbindung) durch Kochen mit methylalkoholischer Schwefelsäure (STOLZ, *J. pr.* [2] **55**, 159). — Krystalle (aus Ligroin). F: 78°.

Äthylester $C_{14}H_{16}O_3N_2$ = $\begin{matrix}HC\text{———}C\cdot CH_3\\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{matrix}$. *B.* s. bei der Säure. — Krystalle (aus Ligroin). F: 47° (STOLZ, *J. pr.* [2] **55**, 158; Höchster Farbw., D. R. P. 84142; *Frdl.* **4**, 1192). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser (ST.). — Liefert ein Jodmethylat, das beim Erwärmen mit Natronlauge Antipyrin gibt (ST.; H. F.).

1-Phenyl-5-benzolsulfonyloxy-3-methyl-pyrazol $C_{16}H_{14}O_3N_2S$ = $\begin{matrix}HC\text{———}C\cdot CH_3\\ C_6H_5\cdot SO_2\cdot O\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{matrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) beim Schütteln

mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge (HIMMELBAUER, *J. pr.* [2] **54**, 205). — Krystalle (aus Benzol). F: 91—92°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser.

1-Phenyl-3-benzolsulfonyloxy-5-methyl-pyrazol $C_{16}H_{14}O_3N_2S =$

$HC{=\!=}C\cdot CH_3$
$C_6H_5\cdot SO_2\cdot O\cdot C:N\cdot N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-methyl-pyrazolon-(3) beim Schütteln mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge (MICHAELIS, *A.* **338**, 278). — Nadeln. F: 76°.

1-[4-Brom-phenyl]-3-benzolsulfonyloxy-5-methyl-pyrazol $C_{16}H_{13}O_3N_2BrS =$

$HC{=\!=}C\cdot CH_3$
$C_6H_5\cdot SO_2\cdot O\cdot C:N\cdot N\cdot C_6H_4Br$. *B.* Aus 1-[4-Brom-phenyl]-5-methyl-pyrazolon-(3) beim Schütteln mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge (MICHAELIS, STIEGLER, *A.* **358**, 132). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 96°.

1-[3-Nitro-phenyl]-3-benzolsulfonyloxy-5-methyl-pyrazol $C_{16}H_{13}O_5N_3S =$

$HC{=\!=}C\cdot CH_3$
$C_6H_5\cdot SO_2\cdot O\cdot C:N\cdot N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$. *B.* Aus 1-[3-Nitro-phenyl]-5-methyl-pyrazolon-(3) und Benzolsulfochlorid in Natriumäthylat-Lösung (MICHAELIS, STIEGLER, *A.* **358**, 150). — Goldgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 90°.

1-Phenyl-5-methoxy-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{12}H_{16}O_2N_2 =$

$HC\text{———}C\cdot CH_3$
$CH_3\cdot O\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot OH$ bezw. desmotrope Form. *B.* Das Jodid entsteht aus 1-Phenyl-5-methoxy-3-methyl-pyrazol oder aus Antipyrin durch Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 60° (KNORR, *A.* **293**, 17). — Jodid, Antipyrin-pseudojodmethylat $C_{12}H_{15}ON_2\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Monoklin prismatisch (ZSCHIMMER, *A.* **293**, 19; *Z. Kr.* **29**, 219; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 580). Schmilzt, rasch erhitzt, bei ca. 130° unter Zerfall in Antipyrin und Methyljodid (K.). D^{22}: 1,58 (ZSCH.). Löslich in Alkohol, Chloroform und Wasser, unlöslich in Äther und Benzol (K.). Bei der Einw. von Silberoxyd oder Alkalien erhält man die freie Base, die in Antipyrin und Methanol zerfällt (K.). — $2C_{12}H_{15}ON_2\cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 210° (K.).

1-Phenyl-3-methoxy-2.5-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{12}H_{16}O_2N_2 =$

$HC{=\!=}C\cdot CH_3$
$CH_3\cdot O\cdot C:N(CH_3)(OH)\cdot N\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{12}H_{15}ON_2\cdot I$. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methoxy-5-methyl-pyrazol durch Erhitzen mit Methyljodid (MICHAELIS, *A.* **338**, 283). Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 198°. Geht leicht in 1-Phenyl-2.5-dimethyl-pyrazolon-(3) über.

1-Phenyl-5-äthoxy-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{13}H_{18}O_2N_2 =$

$HC\text{———}C\cdot CH_3$
$C_2H_5\cdot O\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot OH$ bezw. desmotrope Form. *B.* Das Jodid entsteht aus Antipyrin durch Erhitzen mit Äthyljodid oder aus 1-Phenyl-5-äthoxy-3-methyl-pyrazol durch Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 60° (KNORR, *A.* **293**, 19). — Jodid, Antipyrin-pseudojodäthylat $C_{13}H_{17}ON_2\cdot I$. Krystalle (aus Äther + Alkohol). Monoklin prismatisch (ZSCHIMMER, *A.* **293**, 21; *Z. Kr.* **29**, 227; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 580). Schmilzt bei ca. 113° bis 116° unter Zerfall in Antipyrin und Äthyljodid (K.). $D^{17,5}$: 1,583 (ZSCH.). — $2C_{13}H_{17}ON_2\cdot Cl + PtCl_4$. F: ca. 198° (Zers.) (K.).

1-Phenyl-5-[β-oxy-äthoxy]-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{13}H_{18}O_3N_2 =$

$HC\text{———}C\cdot CH_3$
$HO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot O\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot OH$ bezw. desmotrope Form. *B.* Das Jodid entsteht aus 1-Phenyl-5-[β-oxy-äthoxy]-3-methyl-pyrazol und Methyljodid (KNORR, *A.* **293**, 24). — Jodid $C_{13}H_{17}O_2N_2\cdot I$. F: 129—130° (bei langsamem Erhitzen). Zerfällt bei ca. 170°. — $2C_{13}H_{17}O_2N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Prismen. Zersetzt sich bei 202°.

1-Phenyl-5-benzoyloxy-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{18}H_{18}O_3N_2 =$

$HC\text{———}C\cdot CH_3$
$C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot OH$ bezw. desmotrope Form. *B.* Das Chlorid entsteht aus Antipyrin und Benzoylchlorid in Benzol (KNORR, RABE, *A.* **293**, 42). Das Jodid entsteht aus 1-Phenyl-5-benzoyloxy-3-methyl-pyrazol durch Erhitzen mit Methyljodid in Benzol (STOLZ, *J. pr.* [2] **55**, 152; K., R.). — Das Chlorid zersetzt sich beim Erhitzen auf 180° unter Bildung von Antipyrin, 1-Phenyl-5-benzoyloxy-3-methyl-pyrazol, Benzoylchlorid und Methylchlorid; wird bei längerer Einw. von Wasser oder bei der Einw. von Natronlauge unter Bildung von Antipyrin verseift (K., R.). — Chlorid $C_{18}H_{17}O_2N_2\cdot Cl$. Prismen (aus Chloroform + Benzol). F: 129—130° (K., R.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton

und Wasser, unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol (K., R.). — Jodid $C_{18}H_{17}O_2N_2\cdot I$. Nadeln. F: 188° (Zers.) (St.). Sehr leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther und Benzol (St.). — Pikrat $C_{18}H_{17}O_2N_2\cdot O\cdot C_6H_2(NO_2)_3$. F: 119—120° (K., R.). D^{12}: 1,42. Schwer löslich in Wasser, leicht in Chloroform.

2-Äthyl-1-phenyl-5-methoxy-3-methyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{13}H_{18}O_2N_2$ = HC———$C\cdot CH_3$ / $CH_3\cdot O\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N(C_2H_5)\cdot OH$ bezw. desmotrope Form. *B.* Das Jodid entsteht aus 2-Äthyl-1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) durch Erhitzen mit Methyljodid auf 60° (Knorr, *A.* **293**, 23). — Das Jodid zersetzt sich bei 114—115° unter Bildung von 2-Äthyl-1-phenyl-3-methyl-pyrazolon-(5) und Methyljodid. — Jodid, Homoantipyrin-pseudojodmethylat $C_{13}H_{17}ON_2\cdot I$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). — $2C_{13}H_{17}ON_2\cdot Cl + PtCl_4$. Orangefarbene Prismen. Zersetzt sich bei ca. 195°.

1-o-Tolyl-3-benzoyloxy-5-methyl-pyrazol $C_{18}H_{16}O_2N_2$ = HC═$C\cdot CH_3$ / $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C:N\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-o-Tolyl-5-methyl-pyrazolon-(3) und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (Michaelis, *A.* **338**, 313). — Prismen (aus Alkohol). F: 72°. Leicht löslich in Äther.

1-o-Tolyl-3-benzolsulfonyloxy-5-methyl-pyrazol $C_{17}H_{16}O_3N_2S$ = HC═$C\cdot CH_3$ / $C_6H_5\cdot SO_2\cdot O\cdot C:N\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-o-Tolyl-5-methyl-pyrazolon-(3) und Benzolsulfochlorid in alkal. Lösung (Michaelis, *A.* **338**, 313). — Nadeln. F: 80°.

1-p-Tolyl-3-benzoyloxy-5-methyl-pyrazol $C_{18}H_{16}O_2N_2$ = HC═$C\cdot CH_3$ / $C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C:N\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-p-Tolyl-5-methyl-pyrazolon-(3) und Benzoylchlorid in alkalischer Lösung (Michaelis, *A.* **338**, 313). — Nadeln (aus Alkohol). F: 47°. Leicht löslich in Äther.

1-p-Tolyl-3-benzolsulfonyloxy-5-methyl-pyrazol $C_{17}H_{16}O_3N_2S$ = HC═$C\cdot CH_3$ / $C_6H_5\cdot SO_2\cdot O\cdot C:N\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-p-Tolyl-5-methyl-pyrazolon-(3) und Benzolsulfochlorid in alkalischer Lösung (Michaelis, *A.* **338**, 313). — Nadeln. F: 55°.

1-[4-Oxy-phenyl]-5-äthoxy-3-methyl-pyrazol $C_{12}H_{14}O_2N_2$ = HC———$C\cdot CH_3$ / $C_2H_5\cdot O\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot OH)\cdot N$. *B.* Aus 1-[4-Äthoxy-phenyl]-5-äthoxy-3-methyl-pyrazol durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° (Stolz, *B.* **28**, 637). — Tafeln (aus Alkohol). F: 195°. Unlöslich in Soda-Lösung, löslich in Säuren. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° 1-[4-Oxy-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5).

1-[4-Äthoxy-phenyl]-5-äthoxy-3-methyl-pyrazol $C_{14}H_{18}O_2N_2$ = HC———$C\cdot CH_3$ / $C_2H_5\cdot O\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot N$. *B.* Durch Erwärmen von salzsaurem 4-Äthoxy-phenylhydrazin mit Acetessigester in verd. Schwefelsäure (Stolz, *B.* **28**, 635). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 84°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Ligroin, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° 1-[4-Oxy-phenyl]-5-äthoxy-3-methyl-pyrazol. Gibt bei der Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure 1-[4-Äthoxy-phenyl]-4-nitro-5-äthoxy-3-methyl-pyrazol.

1-[4-Äthoxy-phenyl]-5-acetoxy-3-methyl-pyrazol $C_{14}H_{16}O_3N_2$ = HC———$C\cdot CH_3$ / $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot N$. *B.* Aus 1-[4-Äthoxy-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) und Essigsäureanhydrid in verd. Natronlauge (Stolz, *J. pr.* [2] **55**, 154). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 76°.

1-[4-Äthoxy-phenyl]-5-äthoxy-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{15}H_{22}O_3N_2$ = HC———$C\cdot CH_3$ / $C_2H_5\cdot O\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot N(CH_3)\cdot OH$ bezw. desmotrope Form. *B.* Das Jodid entsteht aus 1-[4-Äthoxy-phenyl]-5-äthoxy-3-methyl-pyrazol durch Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (Stolz, *B.* **28**, 636). — $2C_{15}H_{21}O_2N_2\cdot Cl + PtCl_4$. Krystalle (aus verdünntem, salzsäurehaltigem Alkohol).

1-[4-Amino-phenyl]-5-äthoxy-3-methyl-pyrazol $C_{12}H_{15}ON_3$ =

$$\begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ C_2H_5\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot NH_2)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$$

. *B.* Aus 1-[4-Acetamino-phenyl]-5-äthoxy-3-methyl-pyrazol durch Kochen mit Salzsäure oder Alkali (Höchster Farbw., D. R. P. 97011; *C.* **1898** II, 238; *Frdl.* **5**, 778). — Tafeln (aus Äther). F: 94°.

1-[4-Acetamino-phenyl]-5-äthoxy-3-methyl-pyrazol $C_{14}H_{17}O_2N_3$ =

$$\begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ C_2H_5\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$$

. *B.* Entsteht bei der Kondensation von Acetessigester mit 4-Acetamino-phenylhydrazin in saurer Lösung (Höchster Farbw., D. R. P. 92990; *Frdl.* **4**, 1193). — Leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Soda-Lösung.

1-[4-Acetamino-phenyl]-5-acetoxy-3-methyl-pyrazol $C_{14}H_{15}O_3N_3$ =

$$\begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot CO\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$$

. *B.* Durch Kochen von 1-[4-Amino-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) oder von 1-[4-Acetamino-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) mit Essigsäureanhydrid (Höchster Farbw., D. R. P. 92990; *Frdl.* **4**, 1193). — Blättchen (aus Alkohol). F: 160—161°.

1-[4-Acetamino-phenyl]-5-[carbäthoxy-oxy]-3-methyl-pyrazol, [1-(4-Acetamino-phenyl)-5-oxy-3-methyl-pyrazol]-O-carbonsäureäthylester $C_{15}H_{17}O_4N_3$ =

$$\begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ C_2H_5\cdot O_2C\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$$

. *B.* Aus 1-[4-Acetamino-phenyl]-3-methyl-pyrazolon-(5) und Chlorameisensäureäthylester in verd. Natronlauge (Höchster Farbw., D. R. P. 97332; *C.* **1898** II, 525; *Frdl.* **5**, 779). — Gelbliche Nadeln oder Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 105° (Zers.).

1-Nitroso-5-äthoxy-3-methyl-pyrazol $C_6H_9O_2N_3$ =

$$\begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ C_2H_5\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(NO)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$$

. *B.* Aus 5-Äthoxy-3-methyl-pyrazol bei der Einw. von Natriumnitrit in Salzsäure (Wolff, *B.* **37**, 2835). — Hellgelbe Krystalle. F: 40°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Alkohol, schwer in Wasser. — Geht in wäßriger oder alkoholischer Lösung beim Erwärmen in 4-Nitroso-5-äthoxy-3-methyl-pyrazol über.

Funktionelle Derivate von Substitutionsprodukten des 5 (bezw. 3)-Oxy-3 (bezw. 5)-methyl-pyrazols.

1-Phenyl-4-brom-5-benzoyloxy-3-methyl-pyrazol $C_{17}H_{13}O_2N_2Br$ =

$$\begin{array}{l} BrC\text{———}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$$

. *B.* Aus 1-Phenyl-5-benzoyloxy-3-methyl-pyrazol bei der Einw. von Brom in Eisessig (Nef, *A.* **266**, 128). Aus 1-Phenyl-4-brom-3-methyl-pyrazolon-(5) und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (N.). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 82,5°.

4-Nitroso-5-äthoxy-3-methyl-pyrazol $C_6H_9O_2N_3$ =

$$\begin{array}{l} ON\cdot C\text{———}C\cdot CH_3 \\ C_2H_5\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$$

. *B.* Aus 1-Nitroso-5-äthoxy-3-methyl-pyrazol durch Erwärmen mit Wasser oder Alkohol (Wolff, *B.* **37**, 2835).

Stabile Modifikation. Grauviolette Nädelchen (aus Benzol). F: 126—127° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer in Äther und Wasser; die Lösungen sind grün. — Wird durch Salzsäure oder Schwefelsäure in 4-Isonitroso-3-methyl-pyrazolon-(5) übergeführt. — Löslich in Soda-Lösung mit roter Farbe, die auf Zusatz von Salzsäure über Grün nach Gelb umschlägt.

Labile Modifikation. Nicht ganz rein erhalten. Blaugrüne Krystalle. Schmilzt bei ca. 100° (Zers.). Löslich in Alkohol und Äther mit grünblauer Farbe. Geht spontan in die stabile Modifikation über. Löslich in Soda-Lösung mit roter Farbe.

1-[4-Äthoxy-phenyl]-4-nitro-5-äthoxy-3-methyl-pyrazol $C_{14}H_{17}O_4N_3$ =

$$\begin{array}{l} O_2N\cdot C\text{———}C\cdot CH_3 \\ C_2H_5\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$$

. *B.* Aus 1-[4-Äthoxy-phenyl]-5-äthoxy-3-methyl-pyrazol bei der Einw. von überschüssigem Natriumnitrit und Salzsäure (Stolz, *B.* **28**, 638). — Bräunliche Krystalle (aus Methanol, Essigester oder Benzol). F: 119°.

Derivate des 5 (bezw. 3)-Mercapto-3 (bezw. 5)-methyl-pyrazols.

1-Phenyl-5-mercapto-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_{10}N_2S$ = HC——C·CH₃ / HS·C·N(C_6H_5)·N ist desmotrop mit 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolthion-(5), Syst. No. 3561.

1-Phenyl-5-methylmercapto-3-methyl-pyrazol, Pseudothiopyrin $C_{11}H_{12}N_2S$ = HC——C·CH₃ / CH_3·S·C·N(C_6H_5)·N. *B.* Aus Pseudothiopyrin-jodmethylat (S. 362) durch Destillation im Vakuum (MICHAELIS, *A.* **320**, 26; **331**, 224). Durch wiederholte Destillation von Thiopyrin (Syst. No. 3561) (M., *A.* **331**, 224). Das Hydrojodid entsteht aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolthion-(5) und Methyljodid in alkoh. Lösung (M., *A.* **361**, 268). — Kp_{760}: 306—307°; Kp_{20}: 196—198°; Kp_{11}: 165—166° (M., *A.* **331**, 224). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in Säuren (M., *A.* **331**, 224). Ziemlich schwer flüchtig mit Wasserdampf (M., *A.* **320**, 26). — Liefert bei der Oxydation mit Permanganat in Eisessig Pseudothiopyrinsulfon (s. u.) (M., *A.* **331**, 228). Liefert beim Erwärmen mit Natriumnitrit und Salzsäure 1-Phenyl-4-nitroso-5-methylmercapto-3-methyl-pyrazol (MICHAELIS, DORN, *A.* **352**, 192). — $C_{11}H_{12}N_2S + HCl + H_2O$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 103° (M., *A.* **331**, 224). Unlöslich in Äther. Verliert beim Aufbewahren Krystallwasser. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_{11}H_{12}N_2S + HI$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 174° bis 175° (M., *A.* **331**, 200). Wird durch Wasser zersetzt. — $C_{11}H_{12}N_2S + HNO_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 53—55° (M., *A.* **331**, 225). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. Zerfließt an der Luft. Wird durch Wasser zersetzt. — $2C_{11}H_{12}N_2S + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Rote Krystalle (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 160° (M., *A.* **331**, 225). Löslich in Alkohol und heißem Wasser. — Pikrat $C_{11}H_{12}N_2S + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 77° bis 78° (M., *A.* **331**, 226).

1-[4-Nitro-phenyl]-5-methylmercapto-3-methyl-pyrazol, Bz 4-Nitro-pseudothiopyrin $C_{11}H_{11}O_2N_3S$ = HC——C·CH₃ / CH_3·S·C·N(C_6H_4·NO_2)·N. *B.* Aus Pseudothiopyrin bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure (MICHAELIS, *A.* **331**, 232). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 135—136°. Löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

1-Phenyl-5-methylsulfon-3-methyl-pyrazol, Pseudothiopyrinsulfon $C_{11}H_{12}O_2N_2S$ = HC——C·CH₃ / CH_3·SO_2·C·N(C_6H_5)·N. *B.* Durch Oxydation von Pseudothiopyrin mit Permanganat in Eisessig (MICHAELIS, *A.* **331**, 228). — Nadeln (aus Alkohol oder Essigsäure). F: 89—90°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kalter Essigsäure, leicht in Alkohol und Äther. Löslich in konz. Salzsäure.

1-Phenyl-3-methylmercapto-5-methyl-pyrazol, „Pseudo-3-thiopyrin" $C_{11}H_{12}N_2S$ = HC═C·CH₃ / CH_3·S·C:N·N·C_6H_5. *B.* Durch trockne Destillation von 3-Thiopyrin (Syst. No. 3561) oder besser durch Destillation von 1-Phenyl-3-methylmercapto-2.5-dimethyl-pyrazoliumjodid im Vakuum (MICHAELIS, *A.* **338**, 298). — Kp: 327°; Kp_{10}: 175°. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100—110° 1-Phenyl-3-methylmercapto-2.5-dimethyl-pyrazoliumjodid. — $C_{11}H_{12}N_2S + HCl$. Nädelchen. F: 132°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther. Wird durch Wasser gespalten. — $2C_{11}H_{12}N_2S + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nädelchen (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 130° (Zers.).

1-Phenyl-3-methylsulfon-5-methyl-pyrazol $C_{11}H_{12}O_2N_2S$ = HC═C·CH₃ / CH_3·SO_2·C:N·N·C_6H_5. *B.* Durch Oxydation von Pseudo-3-thiopyrin mit Kaliumpermanganat in Eisessig (MICHAELIS, *A.* **338**, 300). — Nadeln. F: 105°. Löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in Wasser.

1-Phenyl-5-äthylmercapto-3-methyl-pyrazol $C_{12}H_{14}N_2S$ = HC——C·CH₃ / C_2H_5·S·C·N(C_6H_5)·N. *B.* Durch Destillation von 2-Äthyl-1-phenyl-3-methyl-pyrazolthion-(5) zuerst im Vakuum, dann unter gewöhnlichem Druck (MICHAELIS, *A.* **331**, 234). — Öl. Kp: 308—310°; Kp_{18-20}: 178°. — Gibt beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100—110° 1-Phenyl-5-äthylmercapto-2.3-dimethyl-pyrazoliumjodid.

Sulfon $C_{12}H_{14}O_2N_2S$ = HC——C·CH₃ / C_2H_5·SO_2·C·N(C_6H_5)·N. *B.* Analog dem 1-Phenyl-3-methylsulfon-5-methyl-pyrazol (MICHAELIS, *A.* **331**, 235). — Blättchen (aus Essigsäure). F: 61—62°. Unlöslich in kaltem, schwer löslich in warmem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Eisessig.

1-Phenyl-5-isopropylmercapto-3-methyl-pyrazol $C_{13}H_{16}N_2S$ = $\begin{array}{l} \quad HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ (CH_3)_2CH\cdot S\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$. *B.* Durch Erhitzen von 1-Phenyl-5-isopropylmercapto-2.3-dimethyl-pyrazoliumjodid (MICHAELIS, *A.* **331**, 235). — Kp: 309—310°; Kp_{16}: 176°. — Gibt beim Erhitzen mit Methyljodid auf 110° das Ausgangsmaterial.

Sulfon $C_{13}H_{16}O_2N_2S$ = $\begin{array}{l} \quad HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ (CH_3)_2CH\cdot SO_2\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung durch Oxydation mit Permanganat in Eisessig (MICHAELIS, *A.* **331**, 236). — Nadeln. F: 83°.

1-Phenyl-5-isobutylmercapto-3-methyl-pyrazol $C_{14}H_{18}N_2S$ = $\begin{array}{l} \quad HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ (CH_3)_2CH\cdot CH_2\cdot S\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$. *B.* Bei der Destillation von 1-Phenyl-5-isobutylmercapto-2.3-dimethyl-pyrazoliumjodid (MICHAELIS, *A.* **331**, 236). — Kp: 313—314°; Kp_9: 168—175°.

1-Phenyl-5-allylmercapto-3-methyl-pyrazol $C_{13}H_{14}N_2S$ = $\begin{array}{l} \quad HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ CH_2{:}CH\cdot CH_2\cdot S\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$. *B.* Durch Destillation von 2-Allyl-1-phenyl-3-methyl-pyrazolthion-(5) zuerst unter vermindertem, dann unter gewöhnlichem Druck (MICHAELIS, *A.* **331**, 237). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 56—57°. Kp_{11}: 184—188°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

1-Phenyl-5-benzylmercapto-3-methyl-pyrazol $C_{17}H_{16}N_2S$ = $\begin{array}{l} \quad HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$. *B.* Durch Destillation von 1-Phenyl-5-benzylmercapto-2.3-dimethyl-pyrazoliumchlorid (oder -jodid) unter möglichst niedrigem Druck (MICHAELIS, *A.* **331**, 237). — Öl. Kp_{20}: 246°. — Gibt beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100—110° 1-Phenyl-5-benzylmercapto-2.3-dimethyl-pyrazoliumjodid.

Sulfon $C_{17}H_{16}O_2N_2S$ = $\begin{array}{l} \quad HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$. *B.* Bei der Oxydation von 1-Phenyl-5-benzylmercapto-3-methyl-pyrazol mit Permanganat in Eisessig (MICHAELIS, *A.* **331**, 238). — Nadeln. F: 92°.

1-Phenyl-5-benzoylmercapto-3-methyl-pyrazol $C_{17}H_{14}ON_2S$ = $\begin{array}{l} \quad HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot CO\cdot S\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-benzoylmercapto-2.3-dimethyl-pyrazoliumchlorid durch Destillation im Vakuum (MICHAELIS, PANDER, *B.* **37**, 2774; *A.* **361**, 262). Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolthion-(5) und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (M., P., *A.* **361**, 269). — Nadeln (aus Ligroin). F: 93°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser. — Wird beim Erhitzen mit Salzsäure auf 120° zu 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolthion-(5) verseift (M., P., *B.* **37**, 2775).

Bis-[1-phenyl-3-methyl-pyrazolyl-(5)]-disulfid $C_{20}H_{18}N_4S_2$, Formel I. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolthion-(5) durch Oxydation mit Jod-Kaliumjodid in alkal. Lösung

$$\text{I.}\ \begin{array}{l} CH_3\cdot C\text{———}CH\quad HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ \overset{\|}{N}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{C}\cdot S\cdot S\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{array} \qquad \text{II.}\ \begin{array}{l} CH_3\cdot C\text{———}C\text{———}C\text{———}C\cdot CH_3 \\ \overset{\|}{N}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{C}\cdot S\cdot S\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$$

(MICHAELIS, PANDER, *A.* **361**, 272). — Flüssigkeit. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Löslich in konz. Salzsäure. — Geht bei der Destillation im Vakuum in die Verbindung der Formel II (Syst. No. 4707) über.

1-Phenyl-5-benzolsulfonylmercapto-3-methyl-pyrazol $C_{16}H_{14}O_2N_2S$ = $\begin{array}{l} \quad HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot SO_2\cdot S\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methyl-pyrazolthion-(5) und Benzolsulfochlorid in alkal. Lösung (MICHAELIS, PANDER, *A.* **361**, 270). — Gelbes Öl.

1-Phenyl-5-methylmercapto-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{12}H_{16}ON_2S$ = $\begin{array}{l} \quad HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot S\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}(CH_3)\cdot OH \end{array}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Das Jodid entsteht aus Thiopyrin (Syst. No. 3561) durch kurzes Erwärmen mit Methyljodid oder durch Kochen mit Methyljodid in alkoh. Lösung (MICHAELIS, *A.* **320**, 13), ferner aus 1-Phenyl-5-methylmercapto-3-methyl-pyrazol durch Erhitzen mit Methyljodid auf 100—110° (M., *A.* **320**, 27); das Jodid liefert bei Behandlung mit feuchtem Silberoxyd die Base (M., *A.* **320**, 15). — Zerfällt beim Erhitzen für sich in 1-Phenyl-5-methylmercapto-3-methyl-pyrazol und Methanol. Beim Eindampfen der wäßr. Lösung entstehen Antipyrin und Methylmercaptan. Das Jodid zerfällt beim Erhitzen

für sich in 1-Phenyl-5-methylmercapto-3-methyl-pyrazol und Methyljodid. — Chlorid, Thiopyrin-pseudochlormethylat, Pseudothiopyrin-chlormethylat $C_{12}H_{15}SN_2 \cdot Cl$. Nadeln (aus Alkohol). F: 125° (Zers.) (M., *A.* **320**, 16). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther. — Jodid, Thiopyrin-pseudojodmethylat, Pseudothiopyrin-jodmethylat $C_{12}H_{15}SN_2 \cdot I$. Nadeln (aus Alkohol) mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 90° bis 92° (wasserhaltig), 192° (wasserfrei). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Wasser, unlöslich in Äther. — $2C_{12}H_{15}SN_2 \cdot Cl + PtCl_4$. Orangegelbe Blättchen (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 260° (Zers.).

1-Phenyl-5-methylsulfon-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{12}H_{16}O_3N_2S$ = $HC = C \cdot CH_3$; $CH_3 \cdot SO_2 \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N(CH_3) \cdot OH$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{12}H_{15}O_2SN_2 \cdot I$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-methylsulfon-3-methyl-pyrazol durch Erhitzen mit Methyljodid auf 100° bis 110° (MICHAELIS, *A.* **331**, 229). Krystalle (aus Wasser). F: 194°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in kaltem Wasser.

1-Phenyl-3-methylmercapto-2.5-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{12}H_{16}ON_2S$ = $HC = C \cdot CH_3$; $CH_3 \cdot S \cdot C{:}N(CH_3)(OH) \cdot N \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Form. *B.* Das Jodid entsteht aus 3-Thiopyrin (Syst. No. 3561) durch Erwärmen mit Methyljodid in Methanol (MICHAELIS, *A.* **338**, 294), ferner aus Pseudo-3-thiopyrin durch Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100—110° (M., *A.* **338**, 300). — Chlorid $C_{12}H_{15}SN_2 \cdot Cl$. Prismen (aus Alkohol). F: 184°. Zerfließt an der Luft. — Jodid $C_{12}H_{15}SN_2 \cdot I$. Krystalle (aus Alkohol oder Wasser). F: 168°. Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol. — $2C_{12}H_{15}SN_2 \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbrote Nadeln (aus salzsäurehaltigem Alkohol). F: 205° (Zers.).

1-Phenyl-5-äthylmercapto-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{13}H_{18}ON_2S$ = $HC = C \cdot CH_3$; $C_2H_5 \cdot S \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N(CH_3) \cdot OH$ bezw. desmotrope Form. — Jodid, Thiopyrin-pseudojodäthylat $C_{13}H_{17}SN_2 \cdot I$. *B.* Aus Thiopyrin durch Erhitzen mit Äthyljodid in Alkohol (MICHAELIS, *A.* **331**, 201). Beim Erhitzen von 1-Phenyl-5-äthylmercapto-3-methyl-pyrazol mit Methyljodid im Rohr auf 100—110° (M., *A.* **331**, 234). Tafeln (aus Wasser). F: 158°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser. Liefert bei der Destillation Methyljodid, Äthyljodid, 1-Phenyl-5-methylmercapto-3-methyl-pyrazol und 1-Phenyl-5-äthylmercapto-3-methyl-pyrazol.

1-Phenyl-3-äthylmercapto-2.5-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{13}H_{18}ON_2S$ = $HC = C \cdot CH_3$; $C_2H_5 \cdot S \cdot C{:}N(CH_3)(OH) \cdot N \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{13}H_{17}SN_2 \cdot I$. *B.* Aus 3-Thiopyrin (Syst. No. 3561) durch Erwärmen mit Äthyljodid in Alkohol (MICHAELIS, *A.* **338**, 295). Nädelchen. F: 121°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

1-Phenyl-5-isopropylmercapto-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{14}H_{20}ON_2S$ = $HC = C \cdot CH_3$; $(CH_3)_2CH \cdot S \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N(CH_3) \cdot OH$ bezw. desmotrope Form. — Jodid, Thiopyrin-pseudojodisopropylat $C_{14}H_{19}SN_2 \cdot I$. *B.* Aus Thiopyrin durch Erhitzen mit Isopropyljodid in Alkohol (MICHAELIS, *A.* **331**, 202). Aus 1-Phenyl-5-isopropylmercapto-3-methyl-pyrazol durch Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 110° (M., *A.* **331**, 236). Krystalle mit 1 H_2O (aus Wasser). F: 170—172° (wasserfrei). Gibt bei der Destillation 1-Phenyl-5-isopropylmercapto-3-methyl-pyrazol.

1-Phenyl-3-isopropylmercapto-2.5-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{14}H_{20}ON_2S$ = $HC = C \cdot CH_3$; $(CH_3)_2CH \cdot S \cdot C{:}N(CH_3)(OH) \cdot N \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{14}H_{19}SN_2 \cdot I$. *B.* Aus 3-Thiopyrin und Isopropyljodid (MICHAELIS, *A.* **338**, 295). Krystalle mit 2 H_2O. F: 99°.

1-Phenyl-5-isobutylmercapto-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{15}H_{22}ON_2S$ = $HC = C \cdot CH_3$; $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot S \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N(CH_3) \cdot OH$ bezw. desmotrope Form. — Jodid, Thiopyrin-pseudojodisobutylat $C_{15}H_{21}SN_2 \cdot I$. *B.* Aus Thiopyrin und Isobutyljodid (MICHAELIS, *A.* **331**, 202). Krystalle. F: 117°.

1-Phenyl-5-allylmercapto-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{14}H_{18}ON_2S$ = $HC = C \cdot CH_3$; $CH_2{:}CH \cdot CH_2 \cdot S \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N(CH_3) \cdot OH$ bezw. desmotrope Form. — Jodid, Thiopyrin-pseudojodallylat $C_{14}H_{17}SN_2 \cdot I$. *B.* Aus Thiopyrin (Syst. No. 3561) durch Erhitzen mit Allyljodid in Alkohol im Rohr auf 100° (MICHAELIS, *A.* **331**, 203). Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 125°.

1-Phenyl-5-benzylmercapto-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{18}H_{20}ON_2S$ = $HC\!=\!C\cdot CH_3$; $C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot OH$ bezw. desmotrope Form. — Jodid, Thiopyrin-pseudojodbenzylat $C_{18}H_{19}SN_2\cdot I$. *B.* Aus Thiopyrin (Syst. No. 3561) durch Erhitzen mit Benzylchlorid im Rohr auf 105° und Umsetzung des entstandenen, nicht näher beschriebenen Chlorids mit Kaliumjodid in wäßr. Lösung (MICHAELIS, *A.* **331**, 203), ferner aus 1-Phenyl-5-benzylmercapto-3-methyl-pyrazol durch Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100—110° (M., *A.* **331**, 238). Nadeln (aus Wasser). F: 174—175°.

1-Phenyl-3-benzylmercapto-2.5-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{18}H_{20}ON_2S$ = $HC\!=\!C\cdot CH_3$; $C_6H_5\cdot CH_2\cdot S\cdot C{:}N(CH_3)(OH)\cdot N\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{18}H_{19}SN_2\cdot I$. *B.* Aus 3-Thiopyrin (Syst. No. 3561) durch Erhitzen mit Benzylchlorid im Rohr auf 100—105° und Behandeln des entstandenen, nicht näher beschriebenen Chlorids mit Kaliumjodid-Lösung (MICHAELIS, *A.* **338**, 295). Nadeln (aus Wasser). F: 146°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser und in Alkohol.

S.S'-Äthylen-bis-[1-phenyl-5-mercapto-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd] $C_{24}H_{30}O_2N_4S_2$ = $CH_3\cdot C\!=\!CH$ ... $HC\!=\!C\cdot CH_3$; $(HO)(CH_3)N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot S\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot S\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot OH$ bezw. desmotrope Formen. — Dibromid $C_{24}H_{28}S_2N_4Br_2$. *B.* Aus Thiopyrin durch Erhitzen mit Äthylenbromid in Alkohol auf 100—120° (MICHAELIS, *A.* **331**, 206). Krystalle. F: 176°. Hygroskopisch.

S.S'-Methylen-bis-[1-phenyl-5-mercapto-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd] $C_{23}H_{28}O_2N_4S_2$ = $CH_3\cdot C\!=\!CH$ ... $HC\!=\!C\cdot CH_3$; $(HO)(CH_3)N\cdot N(C_6H_5)\cdot C\cdot S\cdot CH_2\cdot S\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot OH$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Das Dijodid entsteht aus Thiopyrin (Syst. No. 3561) durch Erhitzen mit Methylenjodid in Alkohol im Rohr auf 100—120° (MICHAELIS, *A.* **331**, 205). — Dichlorid $C_{23}H_{26}S_2N_4Cl_2$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 201°. — Dijodid $C_{23}H_{26}S_2N_4I_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 197° (Zers.). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser und in Alkohol.

1-Phenyl-5-benzoylmercapto-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{18}H_{18}O_2N_2S$ = $HC\!=\!C\cdot CH_3$; $C_6H_5\cdot CO\cdot S\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot OH$ bezw. desmotrope Form. — Chlorid $C_{18}H_{17}OSN_2\cdot Cl$. *B.* Aus Thiopyrin (Syst. No. 3561) und Benzoylchlorid in Benzol oder Chloroform (MICHAELIS, *A.* **320**, 16). Nadeln (aus Chloroform + Äther oder aus Chloroform + Benzol). F: 100° (M.). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol (M.). Liefert bei der Vakuumdestillation Methylchlorid, Benzoylchlorid, Pseudothiopyrin und 1-Phenyl-5-benzoylmercapto-3-methyl-pyrazol (M., PANDER, *B.* **37**, 2774). Bei der Einw. von Alkalilauge erhält man Thiopyrin (M.).

1-Phenyl-3-benzoylmercapto-2.5-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{18}H_{18}O_2N_2S$ = $HC\!=\!C\cdot CH_3$; $C_6H_5\cdot CO\cdot S\cdot C{:}N(CH_3)(OH)\cdot N\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Form. *B.* Das Chlorid entsteht aus 3-Thiopyrin (Syst. No. 3561) und Benzoylchlorid in Chloroform (MICHAELIS, *A.* **338**, 296). — Chlorid $C_{18}H_{17}OSN_2\cdot Cl$. Unbeständige Nadeln (aus Chloroform + Äther). F: 83°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther. — Jodid $C_{18}H_{17}OSN_2\cdot I$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 163°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser.

2-Äthyl-1-phenyl-5-methylmercapto-3-methyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{13}H_{18}ON_2S$ = $HC\!=\!C\cdot CH_3$; $CH_3\cdot S\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N(C_2H_5)\cdot OH$ bezw. desmotrope Form. — Jodid, Pseudothiopyrin-jodäthylat $C_{13}H_{17}OSN_2\cdot I$. *B.* Aus 2-Äthyl-1-phenyl-3-methyl-pyrazolthion-(5) durch Erhitzen mit Methyljodid in Alkohol (MICHAELIS, *A.* **331**, 209). Aus Pseudothiopyrin (S. 360) durch Erhitzen mit Äthyljodid im Rohr auf 100—110° (M., *A.* **331**, 227). Krystalle (aus Wasser oder aus Alkohol + Äther). F: 203°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Chloroform. Gibt beim Erhitzen Äthyljodid und Pseudothiopyrin (S. 360).

2-Äthyl-1-phenyl-3-methylmercapto-5-methyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{13}H_{18}ON_2S$ = $HC\!=\!C\cdot CH_3$; $CH_3\cdot S\cdot C{:}N(C_2H_5)(OH)\cdot N\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{13}H_{17}SN_2\cdot I$. *B.* Aus Pseudo-3-thiopyrin (S. 360) durch Erhitzen mit Äthyljodid im Rohr auf 100—110° (MICHAELIS, *A.* **338**, 300). Prismen (aus Wasser). F: 148°.

2-Isopropyl-1-phenyl-5-methylmercapto-3-methyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{14}H_{20}ON_2S = \begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot S\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}[CH(CH_3)_2]\cdot OH \end{array}$ bezw. desmotrope Form. — **Jodid, Pseudothiopyrin-jodisopropylat** $C_{14}H_{19}SN_2\cdot I$. *B.* Aus Pseudothiopyrin (S. 360) durch Erhitzen mit Isopropyljodid im Rohr auf 100—110° (MICHAELIS, *A.* **331**, 227). Krystalle mit $1H_2O$. Schmilzt wasserfrei bei 187°.

2-Isobutyl-1-phenyl-5-methylmercapto-3-methyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{15}H_{22}ON_2S = \begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot S\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}[CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot OH \end{array}$ bezw. desmotrope Form. — **Jodid, Pseudothiopyrin-jodisobutylat.** *B.* Aus Pseudothiopyrin (S. 360) durch Erhitzen mit überschüssigem Isobutyljodid auf 90° (MICHAELIS, *A.* **331**, 228). Krystalle. F: 189—191°.

2-Allyl-1-phenyl-5-methylmercapto-3-methyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{14}H_{18}ON_2S = \begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot S\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot OH \end{array}$ bezw. desmotrope Form. — **Jodid, Pseudothiopyrin-jodallylat** $C_{14}H_{17}SN_2\cdot I$. *B.* Aus 2-Allyl-1-phenyl-3-methyl-pyrazolthion-(5) und Methyljodid (MICHAELIS, *A.* **331**, 214). Krystalle. F: 142°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

1-o-Tolyl-3-methylmercapto-5-methyl-pyrazol $C_{12}H_{14}N_2S = \begin{array}{l} HC\text{==}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot S\cdot \overset{|}{C}:N\cdot \overset{|}{N}\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus 1-o-Tolyl-3-methylmercapto-2.5-dimethyl-pyrazoliumjodid bei der Vakuumdestillation (MICHAELIS, *A.* **338**, 320). — Kp_{22}: 135°.

Sulfon $C_{12}H_{14}O_2N_2S = \begin{array}{l} HC\text{==}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot SO_2\cdot \overset{|}{C}:N\cdot \overset{|}{N}:C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus 1-o-Tolyl-3-methylmercapto-5-methyl-pyrazol durch Oxydation mit Permanganat in Eisessig (MICHAELIS, *A.* **338**, 321). — Nadeln. F: 122°. Schwer löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

1-o-Tolyl-3-methylmercapto-2.5-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{13}H_{18}ON_2S = \begin{array}{l} HC\text{=====}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot S\cdot \overset{|}{C}:N(CH_3)(OH)\cdot \overset{|}{N}\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$ bezw. desmotrope Form. — **Jodid** $C_{13}H_{17}SN_2\cdot I$. *B.* Aus 1-o-Tolyl-2.5-dimethyl-pyrazolthion-(3) und Methyljodid (MICHAELIS, *A.* **338**, 319). Krystalle (aus Alkohol). F: 173°.

1-p-Tolyl-5-methylmercapto-3-methyl-pyrazol $C_{12}H_{14}N_2S = \begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot S\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus 1-p-Tolyl-3-methyl-pyrazolthion-(5) und Methyljodid in Alkohol (MICHAELIS, *A.* **361**, 295). Aus 1-p-Tolyl-2.3-dimethyl-pyrazolthion-(5) durch Destillation (M.).— $C_{12}H_{14}N_2S + HI$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 175°. Wird durch Wasser zerlegt.

1-p-Tolyl-3-methylmercapto-5-methyl-pyrazol $C_{12}H_{14}N_2S = \begin{array}{l} HC\text{==}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot S\cdot \overset{|}{C}:N\cdot \overset{|}{N}\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus 1-p-Tolyl-3-methylmercapto-2.5-dimethyl-pyrazoliumjodid bei der Vakuumdestillation (MICHAELIS, *A.* **338**, 320). — Kp_{31}: 151°.

Sulfon $C_{12}H_{14}O_2N_2S = \begin{array}{l} HC\text{==}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot SO_2\cdot \overset{|}{C}:N\cdot \overset{|}{N}\cdot C_6H_4\cdot CH_3 \end{array}$. *B.* Aus 1-p-Tolyl-3-methylmercapto-5-methyl-pyrazol durch Oxydation mit Permanganat in Eisessig (MICHAELIS, *A.* **338**, 321). — Nadeln. F: 85°. Schwer löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

1-p-Tolyl-5-benzoylmercapto-3-methyl-pyrazol $C_{18}H_{16}ON_2S = \begin{array}{l} HC\text{———}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot CO\cdot S\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$. *B.* Durch Vakuumdestillation eines Gemisches aus 1-p-Tolyl-2.3-dimethyl-pyrazolthion-(5) und Benzoylchlorid (MICHAELIS, *A.* **361**, 262, 292). Aus 1-p-Tolyl-3-methyl-pyrazolthion-(5) durch Schütteln mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung (M., *A.* **361**, 295). — Nadeln (aus Ligroin oder Alkohol). F: 114°. — Liefert bei der Einw. von Brom in Eisessig 1-p-Tolyl-4-brom-5-benzoylmercapto-3-methyl-pyrazol.

Bis-[1-p-tolyl-3-methyl-pyrazolyl-(5)]-disulfid $C_{22}H_{22}N_4S_2$ =

$CH_3 \cdot C$———CH HC———$C \cdot CH_3$
$N \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C \cdot S \cdot S \cdot C \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot N$

. *B.* Aus 1-p-Tolyl-3-methyl-pyrazol-thion-(5) durch Einw. von Jod-Kaliumjodid in alkal. Lösung (MICHAELIS, *A.* **361**, 297). — Amorphe, gelbgrüne Masse. F: 74°. Leicht löslich in Äther und Alkohol.

1-p-Tolyl-3-methylmercapto-2.5-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{13}H_{18}ON_2S$ =

HC═══$C \cdot CH_3$
$CH_3 \cdot S \cdot C{:}N(CH_3)(OH) \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$

bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{13}H_{17}SN_2 \cdot I$. *B.* Aus 1-p-Tolyl-2.5-dimethyl-pyrazolthion-(3) und Methyljodid (MICHAELIS, *A.* **338**, 319). Krystalle (aus Alkohol). F: 168°.

1-Phenyl-4-brom-5-methylmercapto-3-methyl-pyrazol, 4-Brom-pseudothiopyrin $C_{11}H_{11}N_2BrS$ =

BrC———$C \cdot CH_3$
$CH_3 \cdot S \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N$

. *B.* Aus Pseudothiopyrin (S. 360) und Brom in Chloroform (MICHAELIS, *A.* **331**, 229). Durch Umlagerung von 1-Phenyl-4-brom-2.3-dimethyl-pyrazolthion-(5) (M., *A.* **331**, 230). — Tafeln (aus Alkohol). F: 52°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Salzsäure.

Sulfon $C_{11}H_{11}O_2N_2BrS$ =

BrC———$C \cdot CH_3$
$CH_3 \cdot SO_2 \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N$

. *B.* Aus 4-Brom-pseudothiopyrin durch Oxydation mit Permanganat in Eisessig (MICHAELIS, *A.* **331**, 231). — Blättchen (aus Alkohol). F: 150—151°.

1-Phenyl-4-brom-3-methylmercapto-5-methyl-pyrazol $C_{11}H_{11}N_2BrS$ =

BrC═══$C \cdot CH_3$
$CH_3 \cdot S \cdot C{:}N \cdot N \cdot C_6H_5$

. *B.* Aus Pseudo-3-thiopyrin und Brom in Chloroform (MICHAELIS, *A.* **338**, 300). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 107°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

1-Phenyl-4-brom-5-benzoylmercapto-3-methyl-pyrazol $C_{17}H_{13}ON_2BrS$ =

BrC———$C \cdot CH_3$
$C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N$

. *B.* Aus 1-Phenyl-5-benzoylmercapto-3-methyl-pyrazol und Brom in Eisessig (MICHAELIS, *A.* **361**, 270). — Nadeln (aus Alkohol). F: 116°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 150° die Verbindung

N—$N(C_6H_5)$—C—S—S—C—$N(C_6H_5)$—N
$CH_3 \cdot C$———C———C———$C \cdot CH_3$

(Syst. No. 4707) (M., *A.* **361**, 281).

1-Phenyl-4-brom-5-methylmercapto-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{12}H_{15}ON_2BrS$ =

BrC———$C \cdot CH_3$
$CH_3 \cdot S \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N(CH_3) \cdot OH$

bezw. desmotrope Form. — Jodid, 4-Brom-pseudothiopyrin-jodmethylat $C_{12}H_{14}BrSN_2 \cdot I$. *B.* Aus 1-Phenyl-4-brom-5-methyl-mercapto-3-methyl-pyrazol durch Erhitzen mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (MICHAELIS, *A.* **331**, 230). Krystalle (aus Wasser). F: 179°. Fast unlöslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol. Zerfällt beim Erhitzen mit Natronlauge in Methylmercaptan und 1-Phenyl-4-brom-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5).

1-p-Tolyl-4-brom-5-benzoylmercapto-3-methyl-pyrazol $C_{18}H_{15}ON_2BrS$ =

BrC———$C \cdot CH_3$
$C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot N$

. *B.* Aus 1-p-Tolyl-5-benzoylmercapto-3-methyl-pyrazol und Brom in Eisessig (MICHAELIS, *A.* **361**, 296). — Prismen (aus Alkohol). F: 104°.

1-Phenyl-4-nitroso-5-methylmercapto-3-methyl-pyrazol, 4-Nitroso-pseudothio-pyrin $C_{11}H_{11}ON_3S$ =

$ON \cdot C$———$C \cdot CH_3$
$CH_3 \cdot S \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N$

. *B.* Aus Pseudothiopyrin (S. 360) bei der Einw. von salpetriger Säure (MICHAELIS, DORN, *A.* **352**, 192). — Grüne Blättchen (aus Petroläther). F: 96°. Wird beim Erwärmen mit Alkohol zersetzt.

Derivate der Selenanaloga des 5(bezw. 3)-Oxy-3(bezw. 5)-methyl-pyrazols.

1-Phenyl-3-methylselen-5-methyl-pyrazol $C_{11}H_{12}N_2Se$ =

HC═══$C \cdot CH_3$
$CH_3 \cdot Se \cdot C{:}N \cdot N \cdot C_6H_5$

. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methylselen-2.5-dimethyl-pyrazoliumjodid durch Destillation im Vakuum (MICHAELIS, *A.* **338**, 308). — Unangenehm riechende Flüssigkeit. Kp_{13}: 195°. Zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 105—110° das

Ausgangsmaterial. — $C_{11}H_{12}N_2Se + HCl$. Krystalle. F: 135°. Leicht löslich in Alkohol. Wird durch Wasser zersetzt. — $2C_{11}H_{12}N_2Se + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbes Krystallpulver. Zersetzt sich beim Erhitzen.

Verbindung $C_{11}H_{12}N_2Br_4Se$. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methylselen-5-methyl-pyrazol und überschüssigem Brom in Chloroform (MICHAELIS, *A.* **338**, 309). — Gelbbraunes Pulver. F: 191°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Wasser und Äther. — Gibt beim Erhitzen sowie beim Kochen mit Wasser oder Alkohol 1-Phenyl-4-brom-3-methylselen-5-methyl-pyrazol.

1-Phenyl-5-methylselen-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{12}H_{16}ON_2Se$ = $\begin{matrix} HC & \text{———} & C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot Se\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot & & \overset{\|}{N}(CH_3)\cdot OH \end{matrix}$ bezw. desmotrope Form. — Jodid, Selenopyrin-pseudojodmethylat $C_{12}H_{15}SeN_2\cdot I$. *B.* Aus Selenopyrin (Syst. No. 3561) und Methyljodid (MICHAELIS, *A.* **320**, 36). Blätter (aus Alkohol), Nadeln (aus Wasser). F: 197°. Geht beim Erwärmen mit Natronlauge in 1-Phenyl-2.3-dimethyl-pyrazolon-(5) und Methylselenmercaptan über.

1-Phenyl-3-methylselen-2.5-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{12}H_{16}ON_2Se$ = $\begin{matrix} HC & \text{═══} & C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot Se\cdot \overset{|}{C}:N(CH_3)(OH)\cdot & & \overset{|}{N}\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{12}H_{15}SeN_2\cdot I$. *B.* Aus 1-Phenyl-2.5-dimethyl-selenopyrazolon-(3) und Methyljodid (MICHAELIS, *A.* **338**, 303). Aus 1-Phenyl-3-methylselen-5-methyl-pyrazol durch Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 105—110° (M., *A.* **338**, 309). Prismen. F: 180°.

1-Phenyl-5-äthylselen-2.3-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{13}H_{18}ON_2Se$ = $\begin{matrix} HC & \text{———} & C\cdot CH_3 \\ C_2H_5\cdot Se\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot & & \overset{\|}{N}(CH_3)\cdot OH \end{matrix}$ bezw. desmotrope Form. — Jodid, Selenopyrinpseudojodäthylat. *B.* Aus Selenopyrin und Äthyljodid (MICHAELIS, *A.* **320**, 37). Nadeln. F: 152°.

1-Phenyl-3-äthylselen-2.5-dimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{13}H_{18}ON_2Se$ = $\begin{matrix} HC & \text{═══} & C\cdot CH_3 \\ C_2H_5\cdot Se\cdot \overset{|}{C}:N(CH_3)(OH)\cdot & & \overset{|}{N}\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{13}H_{17}SeN_2\cdot I$. *B.* Aus 1-Phenyl-2.5-dimethyl-selenopyrazolon-(3) und Äthyljodid (MICHAELIS, *A.* **338**, 304). Nädelchen (aus Alkohol + Äther). F: 132°.

2-Äthyl-1-phenyl-3-methylselen-5-methyl-pyrazol $C_{13}H_{18}ON_2Se$ = $\begin{matrix} HC & \text{═══} & C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot Se\cdot \overset{|}{C}:N(C_2H_5)(OH)\cdot & & \overset{|}{N}\cdot C_6H_5 \end{matrix}$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{13}H_{17}SeN_2\cdot I$. *B.* Aus 1-Phenyl-3-methylselen-5-methyl-pyrazol und Äthyljodid (MICHAELIS, *A.* **338**, 309). Nadeln. F: 110°.

1-Phenyl-4-brom-3-methylselen-5-methyl-pyrazol $C_{11}H_{11}N_2BrSe$ = $\begin{matrix} BrC & \text{══} & C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot Se\cdot \overset{|}{C}:N\cdot & & \overset{|}{N}\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Aus der Verbindung $C_{11}H_{12}N_2Br_4Se$ (s. o.) durch Kochen mit Wasser oder Alkohol (MICHAELIS, *A.* **338**, 310). — Nadeln (aus Alkohol). F: 178°. Zersetzt sich bei 181°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol.

3. *3(bezw. 5)-Oxy-4-methyl-pyrazol* $C_4H_6ON_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C & \text{══} & CH \\ HO\cdot \overset{|}{C}:N\cdot & & \overset{|}{N}H \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot C & \text{——} & CH \\ HO\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot & & \overset{\|}{N} \end{matrix}$.

1-Phenyl-5-acetoxy-4-methyl-pyrazol $C_{12}H_{12}O_2N_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C & \text{———} & CH \\ CH_3\cdot CO\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot & & \overset{\|}{N} \end{matrix}$. Konstitution: STOLZ, *B.* **38**, 3274; FICHTER, *J. pr.* [2] **74**, 304; F., Priv.-Mitt. — *B.* Aus 1-Phenyl-4-methyl-pyrazolon-(5) durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid (FICHTER, ENZENAUER, UELLENBERG, *B.* **33**, 499). — Blättchen (aus Alkohol). F: 167° (F., E., UE.).

4. *2-Oxy-4(bezw. 5)-methyl-imidazol* $C_4H_6ON_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C\text{—}N \\ \overset{\|}{HC}\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!C\cdot OH$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot C\cdot NH \\ \overset{\|}{HC}\text{—}N \end{matrix}\!\!>\!C\cdot OH$.

2-Mercapto-4(bezw. 5)-methyl-imidazol $C_4H_6N_2S$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C\text{—}N \\ \overset{\|}{HC}\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!C\cdot SH$ bezw. $\begin{matrix} CH_3\cdot C\cdot NH \\ \overset{\|}{HC}\text{—}N \end{matrix}\!\!>\!C\cdot SH$ ist desmotrop mit 4-Methyl-imidazolthion-(2), Syst. No. 3562.

3. Oxy-Verbindungen $C_5H_8ON_2$.

1. *5 (bezw. 3) - Oxy - 3.4 (bezw. 4.5) - dimethyl - pyrazol* $C_5H_8ON_2$ = $\begin{array}{l} CH_3\cdot C \text{———} C\cdot CH_3 \\ HO\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$ bezw. $\begin{array}{l} CH_3\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3 \\ HO\cdot \overset{|}{C}:N\cdot \overset{|}{N}H \end{array}$ ist desmotrop mit 3.4-Dimethyl-pyrazolon-(5), Syst. No. 3563.

5-Äthoxy-3.4-dimethyl-pyrazol $C_7H_{12}ON_2$ = $\begin{array}{l} CH_3\cdot C \text{———} C\cdot CH_3 \\ C_2H_5\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$. *B.* Aus α-Methyl-acetessigester durch Erwärmen mit Hydrazinsulfat und Wasser (WOLFF, *B.* **37**, 2833). Aus dem Azin des α-Methyl-acetessigsäureäthylesters bei der Einw. von verd. Salzsäure (W., *B.* **37**, 2831). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 93°. Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwerer in Wasser.

1-Phenyl-5-oxy-3.4-dimethyl-pyrazol $C_{11}H_{12}ON_2$ = $\begin{array}{l} CH_3\cdot C \text{————} C\cdot CH_3 \\ HO\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-3.4-dimethyl-pyrazolon-(5), Syst. No. 3563.

1-Phenyl-3-oxy-4.5-dimethyl-pyrazol $C_{11}H_{12}ON_2$ = $\begin{array}{l} CH_3\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3 \\ HO\cdot \overset{|}{C}:N\cdot \overset{|}{N}\cdot C_6H_5 \end{array}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-4.5-dimethyl-pyrazolon-(3), Syst. No. 3563.

1-Phenyl-5-methoxy-3.4-dimethyl-pyrazol $C_{12}H_{14}ON_2$ = $\begin{array}{l} CH_3\cdot C \text{————} C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$. *B.* Aus α-Methyl-acetessigsäuremethylester und Phenylhydrazin in saurer Lösung (KNORR, *B.* **28**, 713). Durch Destillation von 1-Phenyl-5-[carbomethoxy-oxy]-3.4-dimethyl-pyrazol (HIMMELBAUER, *J. pr.* [2] **54**, 209). — Kp_{225}: 244—245° (K.). — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure 1-Phenyl-3.4-dimethyl-pyrazolon-(5) (K.).

1-Phenyl-5-äthoxy-3.4-dimethyl-pyrazol $C_{13}H_{16}ON_2$ = $\begin{array}{l} CH_3\cdot C \text{————} C\cdot CH_3 \\ C_2H_5\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$. *B.* Aus α-Methyl-acetessigsäureäthylester und Phenylhydrazin in schwefelsaurer Lösung (STOLZ, *J. pr.* [2] **55**, 159 Anm. 3). — Tafeln. F: 60°.

1 - Phenyl - 5 - benzoyloxy - 3.4 - dimethyl - pyrazol $C_{18}H_{16}O_2N_2$ = $\begin{array}{l} CH_3\cdot C \text{————} C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$. Zur Konstitution vgl. STOLZ, *J. pr.* [2] **55**, 149. — *B.* Beim Schütteln von 1-Phenyl-3.4-dimethyl-pyrazolon-(5) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (NEF, *A.* **266**, 129). — Nadeln (aus Petroläther oder verd. Alkohol). F: 99° (N.).

1 - Phenyl - 5 - [carbomethoxy - oxy] - 3.4 - dimethyl - pyrazol, [1 - Phenyl - 5 - oxy - 3.4 - dimethyl - pyrazol] - O - carbonsäuremethylester $C_{13}H_{14}O_3N_2$ = $\begin{array}{l} CH_3\cdot C \text{————} C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot O_2C\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$. Zur Konstitution vgl. STOLZ, *J. pr.* [2] **55**, 150. — *B.* Aus 1-Phenyl-3.4-dimethyl-pyrazolon-(5) und Chlorameisensäuremethylester in Natronlauge (HIMMELBAUER, *J. pr.* [2] **54**, 208). — Öl. — Zerfällt bei der Destillation in 1-Phenyl-5-methoxy-3.4-dimethyl-pyrazol und 1-Phenyl-2.3.4-trimethyl-pyrazolon-(5) (H.).

1-Phenyl-5-[carboxy-methoxy]-3.4-dimethyl-pyrazol, [1-Phenyl-5-oxy-3.4-dimethyl-pyrazol]-O-essigsäure $C_{13}H_{14}O_3N_2$ = $\begin{array}{l} CH_3\cdot C \text{————} C\cdot CH_3 \\ HO_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$. *B.* Der (nicht näher beschriebene) Äthylester entsteht aus 1-Phenyl-3.4-dimethyl-pyrazolon-(5) durch Kochen mit Chloressigsäureäthylester in Natriumäthylat-Lösung; man erhält die freie Säure durch Verseifen des Äthylesters mit Natronlauge (STOLZ, *J. pr.* [2] **55**, 163). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 141°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Methylester $C_{14}H_{16}O_3N_2$ = $\begin{array}{l} CH_3\cdot C \text{————} C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot O_2C\cdot CH_2\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$. *B.* Aus der Säure (s. o.) durch Erwärmen mit Methanol und Schwefelsäure (STOLZ, *J. pr.* [2] **55**, 164). — Täfelchen (aus Ligroin). F: 55°. Leicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln.

1 - Phenyl - 3 - benzolsulfonyloxy - 4.5 - dimethyl - pyrazol $C_{17}H_{16}O_3N_2S$ = $\begin{array}{l} CH_3\cdot C{=\!=}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot SO_2\cdot O\cdot \overset{|}{C}:N\cdot \overset{|}{N}\cdot C_6H_5 \end{array}$. *B.* Aus 1-Phenyl-4.5-dimethyl-pyrazolon-(3) und Benzolsulfochlorid in alkal. Lösung (MICHAELIS, DREWS, *A.* **350**, 322). — Nadeln (aus Alkohol). F: 97°.

1-Nitroso-5-äthoxy-3.4-dimethyl-pyrazol $C_7H_{11}O_2N_3$ = $\begin{array}{l} CH_3\cdot C \text{————} C\cdot CH_3 \\ C_2H_5\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(NO)\cdot \overset{\|}{N} \end{array}$ *B.* Aus 5-Äthoxy-3.4-dimethyl-pyrazol bei der Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure

(WOLFF, *B.* **37**, 2833). — Hellgelbe Krystalle von eigenartigem Geruch (aus Äther). F: 34°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform. — Bei der Einw. von verd. Salzsäure erhält man 5-Äthoxy-3.4-dimethyl-pyrazol.

1-Phenyl-5-methylmercapto-3.4-dimethyl-pyrazol $C_{12}H_{14}N_2S$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C & \text{—} & C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot S\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot & & \overset{\|}{N} \end{matrix}$. *B.* Durch Destillation von 1-Phenyl-2.3.4-trimethyl-pyrazol-thion-(5) oder von 1-Phenyl-5-methylmercapto-2.3.4-trimethyl-pyrazoliumjodid (MICHAELIS, *A.* **331**, 238). In geringer Menge bei der Destillation von 1-Phenyl-5-äthylmercapto-2.3.4-trimethyl-pyrazoliumjodid (M., *A.* **331**, 244). — Tafeln (aus Alkohol). F: 56°. Kp: 310°; Kp_{18}: 179°. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol 1-Phenyl-3.4-dimethyl-Δ^2-pyrazolin. Bei der Einw. von Brom in Petroläther erhält man 1-Phenyl-5-brom-3.4-dimethyl-pyrazol. Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200° 1-Phenyl-3.4-dimethyl-pyrazol. Beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° bis 110° entsteht 1-Phenyl-5-methylmercapto-2.3.4-trimethyl-pyrazoliumjodid. — $C_{12}H_{14}N_2S + HCl$. Nadeln. F: 108°. Wird durch Wasser zersetzt. — $2C_{12}H_{14}N_2S + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbrote Blättchen (aus Salzsäure). F: 203°.

1-Phenyl-5-methylsulfon-3.4-dimethyl-pyrazol $C_{12}H_{14}O_2N_2S$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C & \text{—} & C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot SO_2\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot & & \overset{\|}{N} \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-methylmercapto-3.4-dimethyl-pyrazol durch Oxydation mit Permanganat oder Chromtrioxyd in Eisessig (MICHAELIS, *A.* **331**, 242). — Nadeln (aus Wasser). F: 137°. Sublimierbar.

1-[4-Brom-phenyl]-5-methylsulfon-3.4-dimethyl-pyrazol $C_{12}H_{13}O_2N_2BrS$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C & \text{—} & C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot SO_2\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_4Br)\cdot & & \overset{\|}{N} \end{matrix}$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-methylsulfon-3.4-dimethyl-pyrazol durch Erhitzen mit Brom im Rohr auf 110° (MICHAELIS, *A.* **331**, 243). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 178°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Äther.

1-Phenyl-3-methylmercapto-4.5-dimethyl-pyrazol $C_{12}H_{14}N_2S$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C{=}C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot S\cdot \overset{|}{C}{:}N\cdot \overset{|}{N}\cdot C_6H_5 \end{matrix}$. *B.* Durch Destillieren von 1-Phenyl-3-methylmercapto-2.4.5-trimethyl-pyrazoliumjodid im Vakuum (MICHAELIS, DREWS, *A.* **350**, 326). — Nadeln (aus Alkohol). F: 40°. Kp_{20}: 205—208°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

1-Phenyl-5-äthylmercapto-3.4-dimethyl-pyrazol $C_{13}H_{16}N_2S$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C & \text{—} & C\cdot CH_3 \\ C_2H_5\cdot S\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot & & \overset{\|}{N} \end{matrix}$. *B.* Durch Destillieren von 1-Phenyl-5-äthylmercapto-2.3.4-trimethyl-pyrazoliumjodid (MICHAELIS, *A.* **331**, 244). — Dickes Öl. Kp: 316—318°; Kp_{15}: 180—185°.

1-Phenyl-5-äthylsulfon-3.4-dimethyl-pyrazol $C_{13}H_{16}O_2N_2S$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C & \text{—} & C\cdot CH_3 \\ C_2H_5\cdot SO_2\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot & & \overset{\|}{N} \end{matrix}$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung durch Oxydation mit Permanganat in Eisessig (MICHAELIS, *A.* **331**, 244). — Nadeln. F: 115°.

1-Phenyl-5-methylmercapto-2.3.4-trimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{13}H_{18}ON_2S$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C & \text{—} & C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot S\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot & & \overset{\|}{N}(CH_3)\cdot OH \end{matrix}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Das Jodid entsteht aus 1-Phenyl-2.3.4-trimethyl-pyrazolthion-(5) durch Erhitzen mit Methyljodid in alkoh. Lösung (MICHAELIS, *A.* **331**, 217) oder aus 1-Phenyl-5-methylmercapto-3.4-dimethyl-pyrazol durch Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100—110° (M., *A.* **331**, 239). — Chlorid $C_{13}H_{17}SN_2\cdot Cl$. Nadeln. F: 91° (M., *A.* **331**, 218). — Jodid $C_{13}H_{17}SN_2\cdot I$. Krystalle mit $1H_2O$ (aus Wasser). Monoklin (?) (LINDNER; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 572). F: 167°. — $2C_{13}H_{17}SN_2\cdot Cl + PtCl_4$. Rotbraune Blättchen. F: 256°.

1-Phenyl-5-methylsulfon-2.3.4-trimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{13}H_{18}O_3N_2S$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C & \text{—} & C\cdot CH_3 \\ CH_3\cdot SO_2\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot & & \overset{\|}{N}(CH_3)\cdot OH \end{matrix}$ bezw. desmotrope Form. *B.* Das Jodid entsteht aus 1-Phenyl-5-methylsulfon-3.4-dimethyl-pyrazol durch Erhitzen mit Methyljodid im Rohr auf 100—110° (MICHAELIS, *A.* **331**, 242). — Chlorid. F: 81°. — Jodid $C_{13}H_{17}O_2SN_2\cdot I$. Krystalle (aus Wasser). F: 188°. — $2C_{13}H_{17}O_2SN_2\cdot Cl + PtCl_4$. Braune Blättchen. F: 225° (Zers.).

1-Phenyl-3-methylmercapto-2.4.5-trimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{13}H_{18}ON_2S$ = $CH_3 \cdot C = C \cdot CH_3$ / $CH_3 \cdot S \cdot C:N(CH_3)(OH) \cdot N \cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{13}H_{17}SN_2 \cdot I$. *B.* Aus 1-Phenyl-2.4.5-trimethyl-pyrazolthion-(3) und Methyljodid (MICHAELIS, DREWS, *A.* **350**, 326). Krystalle. F: 175°. Löslich in Alkohol und heißem Wasser. Liefert bei der Destillation im Vakuum 1-Phenyl-3-methylmercapto-4.5-dimethyl-pyrazol.

1-Phenyl-5-äthylmercapto-2.3.4-trimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{14}H_{20}ON_2S$ = $CH_3 \cdot C — C \cdot CH_3$ / $C_2H_5 \cdot S \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N(CH_3) \cdot OH$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{14}H_{19}SN_2 \cdot I$. *B.* Aus 1-Phenyl-2.3.4-trimethyl-pyrazolthion-(5) und Äthyljodid (MICHAELIS, *A.* **331**, 219). Tafeln (aus Alkohol). F: 125°. Liefert bei der Destillation Methyljodid, Äthyljodid, 1-Phenyl-5-äthylmercapto-3.4-dimethyl-pyrazol und etwas 1-Phenyl-5-methylmercapto-3.4-dimethyl-pyrazol (M., *A.* **331**, 244).

1-Phenyl-5-benzoylmercapto-2.3.4-trimethyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{19}H_{20}O_2N_2S$ = $CH_3 \cdot C — C \cdot CH_3$ / $C_6H_5 \cdot CO \cdot S \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N(CH_3) \cdot OH$ bezw. desmotrope Form. — Chlorid $C_{19}H_{19}OSN_2 \cdot Cl$. *B.* Aus 1-Phenyl-2.3.4-trimethyl-pyrazolthion-(5) und Benzoylchlorid in Chloroform (MICHAELIS, *A.* **331**, 219). Krystalle (aus Chloroform + Benzol). F: 72°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol.

2. ***4-Oxy-3.5-dimethyl-pyrazol*** bezw. ***4-Oxo-3.5-dimethyl-Δ²-pyrazolin*** $C_5H_8ON_2$ = $HO \cdot C — C \cdot CH_3$ / $CH_3 \cdot C \cdot NH \cdot N$ bezw. $OC — C \cdot CH_3$ / $CH_3 \cdot HC \cdot NH \cdot N$. *B.* Aus $\beta.\gamma.\delta$-Trioxo-pentan und Hydrazinhydrat in wäßr. Lösung in der Kälte (SACHS, RÖHMER, *B.* **35**, 3313). — Nadeln (aus Wasser). F: 173,5°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

Bis-[1-phenyl-3.5-dimethyl-pyrazolyl-(4)]-sulfid $C_{22}H_{22}N_4S$ = $CH_3 \cdot C — C — S — C — C \cdot CH_3$ / $N \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot CH_3$ $CH_3 \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N$. *B.* Aus Thio-bis-acetylaceton (Bd. I, S. 852) durch Erwärmen mit Phenylhydrazin in Essigsäure (ANGELI, MAGNANI, *G.* **24** I, 354). — Krystalle (aus Essigester). F: 141°.

Bis-[1-phenyl-3.5-dimethyl-pyrazolyl-(4)]-disulfid $C_{22}H_{22}N_4S_2$ = $CH_3 \cdot C — C — S — S — C — C \cdot CH_3$ / $N \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot CH_3$ $CH_3 \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N$. *B.* Durch Kochen von Dithio-bis-acetylaceton (Bd. I, S. 852) mit Phenylhydrazin in Eisessig (MAGNANI, *G.* **23** II, 418). — Nadeln (aus Petroläther). F: 78—79°.

Bis-[1-phenyl-3.5-dimethyl-pyrazolyl-(4)]-trisulfid $C_{22}H_{22}N_4S_3$ = $CH_3 \cdot C — C — S — S — S — C — C \cdot CH_3$ / $N \cdot N(C_6H_5) \cdot C \cdot CH_3$ $CH_3 \cdot C \cdot N(C_6H_5) \cdot N$. *B.* Durch Kochen von Trithio-bis-acetylaceton (Bd. I, S. 852) mit Phenylhydrazin und Essigsäure (ANGELI, MAGNANI, *G.* **24** I, 363). — Gelbes Pulver (aus Benzol + Petroläther). F: 141°.

3. ***4(bezw. 5)-[β-Oxy-äthyl]-imidazol*** $C_5H_8ON_2$ = $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C — N$ / $HC \cdot NH$ $\rangle CH$ bezw. $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C \cdot NH$ / $HC — N$ $\rangle CH$. Zur Konstitution vgl. PAULY, *H.* **42**, 509; KNOOP, WINDAUS, *B. Ph. P.* **7**, 145. — *B.* Aus 4(bezw. 5)-[β-Oxy-β-carboxy-äthyl]-imidazol durch Erhitzen mit Bariumhydroxyd auf 205° (FRÄNKEL, *M.* **24**, 239). — Krystalle. F: 216°. Fast unlöslich in siedendem Wasser.

4. ***4¹(bezw. 5¹)-Oxy-4.5-dimethyl-imidazol, 5(bezw. 4)-Methyl-4(bezw. 5)-oxymethyl-imidazol, [5(bezw. 4)-Methyl-imidazyl-(4 bezw. 5)]-carbinol*** $C_5H_8ON_2$ = $HO \cdot CH_2 \cdot C — N$ / $CH_3 \cdot C \cdot NH$ $\rangle CH$ bezw. $HO \cdot CH_2 \cdot C \cdot NH$ / $CH_3 \cdot C — N$ $\rangle CH$. *B.* Durch Erhitzen von 4(bezw. 5)-Methyl-imidazol mit Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 120° (WINDAUS, *B.* **42**, 759). — Hygroskopische, krümlige Masse (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aceton, Äther und Benzol. — Liefert beim Erhitzen mit

Jodwasserstoffsäure (D: 1,72) und Phosphor auf 160° 4.5-Dimethyl-imidazol. Gibt mit Pikrolonsäure und Phosphorwolframsäure Niederschläge. — Chloroplatinat. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

4. Oxy-Verbindungen $C_6H_{10}ON_2$.

1. ***5(bezw. 3)-Oxy-3(bezw. 5)-methyl-4-äthyl-pyrazol*** $C_6H_{10}ON_2$ = $C_2H_5\cdot C$——$C\cdot CH_3$ / $HO\cdot C\cdot NH\cdot N$ bezw. $C_2H_5\cdot C$==$C\cdot CH_3$ / $HO\cdot C:N\cdot NH$ ist desmotrop mit 3-Methyl-4-äthyl-pyrazolon-(5), Syst. No. 3564.

1-Phenyl-3-oxy-5-methyl-4-äthyl-pyrazol $C_{12}H_{14}ON_2$ = $C_2H_5\cdot C$==$C\cdot CH_3$ / $HO\cdot C:N\cdot N\cdot C_6H_5$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-5-methyl-4-äthyl-pyrazolon-(3), Syst. No. 3564.

1-Phenyl-3-methylmercapto-5-methyl-4-äthyl-pyrazol $C_{13}H_{16}N_2S$ = $C_2H_5\cdot C$==$C\cdot CH_3$ / $CH_3\cdot S\cdot C:N\cdot N\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Destillation von 1-Phenyl-3-methylmercapto-2.5-dimethyl-4-äthyl-pyrazoliumjodid unter vermindertem Druck (MICHAELIS, DREWS, *A.* **350**, 329). — Öl. Kp_{12}: 160—165°.

1-Phenyl-3-benzolsulfonyloxy-5-methyl-4-äthyl-pyrazol $C_{18}H_{18}O_3N_2S$ = $C_2H_5\cdot C$==$C\cdot CH_3$ / $C_6H_5\cdot SO_2\cdot O\cdot C:N\cdot N\cdot C_6H_5$. *B.* Aus 1-Phenyl-5-methyl-4-äthyl-pyrazolon-(3) und Benzolsulfochlorid in alkal. Lösung (MICHAELIS, DREWS, *A.* **350**, 327). — Nadeln (aus Alkohol). F: 74°.

1-Phenyl-3-methylmercapto-2.5-dimethyl-4-äthyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{14}H_{20}ON_2S$ = $C_2H_5\cdot C$==$C\cdot CH_3$ / $CH_3\cdot S\cdot C:N(CH_3)(OH)\cdot N\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{14}H_{19}SN_2\cdot I$. *B.* Aus 1-Phenyl-2.5-dimethyl-4-äthyl-pyrazolthion-(3) und Methyljodid (MICHAELIS, DREWS, *A.* **350**, 329). Krystalle. F: 108°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser. Liefert bei der Vakuumdestillation 1-Phenyl-3-methylmercapto-5-methyl-4-äthyl-pyrazol.

2. ***5¹(bezw. 4¹)-Oxy-4(bezw. 5)-methyl-5(bezw. 4)-äthyl-imidazol, 4(bezw. 5)-Methyl-5(bezw. 4)-[α-oxy-äthyl]-imidazol*** $C_6H_{10}ON_2$ = $CH_3\cdot C$—N / $CH_3\cdot CH(OH)\cdot C\cdot NH$ >CH bezw. $CH_3\cdot C\cdot NH$ / $CH_3\cdot CH(OH)\cdot C$—N >CH.

4-Methyl-5-[β.β.β-trichlor-α-oxy-äthyl]-imidazol $C_6H_7ON_2Cl_3$ = $CH_3\cdot C$—N / $CCl_3\cdot CH(OH)\cdot C\cdot NH$ >CH bezw. desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. WINDAUS, *B.* **42**, 759; GERNGROSS, *B.* **45** [1912], 514. — *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 4(bezw. 5)-Methyl-imidazol durch Erhitzen mit Chloral auf 80° (G., *B.* **42**, 401). — Prismen (aus Wasser). F: 195° (Zers.) (G., *B.* **42**, 402). — Liefert bei der Einw. von wäßrig-methylalkoholischer Natronlauge [5(bezw. 4)-Methyl-imidazyl-(4 bezw. 5)]-methoxyessigsäure (G., *B.* **42**, 403). Gibt mit Phosphorwolframsäure-Lösung einen krystallinen Niederschlag (G., *B.* **42**, 402). — $C_6H_7ON_2Cl_3 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Aceton), Prismen (aus Wasser). Färbt sich von 230° an dunkel, ist bei 260° zersetzt (G., *B.* **42**, 402). Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Methanol und Alkohol, sehr schwer in Äther und Aceton (G., *B.* **42**, 402). — Nitrat. Prismen. Färbt sich bei 190° gelb und zersetzt sich oberhalb 195° (G., *B.* **42**, 402). Löslich in Methanol und Alkohol, schwer löslich in Benzol, Chloroform und Äther, unlöslich in Petroläther (G., *B.* **42**, 402).

5. 2-Oxy-4.4.6-trimethyl-1.4-dihydro-pyrimidin (Anhydrodiacetonharnstoff)

$C_7H_{12}ON_2$ = $HC<\substack{C(CH_3)_2—N \\ C(CH_3)\cdot NH}>C\cdot OH$ ist desmotrop mit 2-Oxo-4.4.6-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-pyrimidin, Syst. No. 3564.

1-Allyl-2-mercapto-4.4.6-trimethyl-1.4-dihydro-pyrimidin $C_{10}H_{16}N_2S$ = $HC<\substack{C(CH_3)_2——N \\ C(CH_3)\cdot N(CH_2\cdot CH:CH_2)}>C\cdot SH$ ist desmotrop mit 1-Allyl-2-thion-4.4.6-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-pyrimidin, Syst. No. 3564.

1-Allyl-2-methylmercapto-4.4.6-trimethyl-1.4-dihydro-pyrimidin $C_{11}H_{18}N_2S$ = $HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)_2\text{———————}N}{C(CH_3)\cdot N(CH_2\cdot CH:CH_2)}>C\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus 1-Allyl-2-thion-4.4.6-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-pyrimidin durch Kochen mit Methyljodid und Natriumäthylat-Lösung (TRAUBE, LORENZ, *B.* **32**, 3160). — Stark basisches Öl. Kp_{580}: 159°. — $2C_{11}H_{18}N_2S + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle.

1-Phenyl-2-mercapto-4.4.6-trimethyl-1.4-dihydro-pyrimidin $C_{13}H_{16}N_2S$ = $HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)_2\text{———}N}{C(CH_3)\cdot N(C_6H_5)}>C\cdot SH$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-2-thion-4.4.6-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-pyrimidin, Syst. No. 3564.

1-Phenyl-2-methylmercapto-4.4.6-trimethyl-1.4-dihydro-pyrimidin $C_{14}H_{18}N_2S$ = $HC<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CH_3)_2\text{———}N}{C(CH_3)\cdot N(C_6H_5)}>C\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Das Hydrojodid entsteht aus 1-Phenyl-2-thion-4.4.6-trimethyl-1.2.3.4-tetrahydro-pyrimidin und Methyljodid in Alkohol (TRAUBE, LORENZ, *B.* **32**, 3158). — $C_{14}H_{18}N_2S + HI$. Krystalle (aus Wasser). Färbt sich an der Luft allmählich gelb. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser.

4. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-4}ON_2$.

1. Oxy-Verbindungen $C_4H_4ON_2$.

1. *3-Oxy-pyridazin* $C_4H_4ON_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit Pyridazon-(3), Syst. No. 3565.

2. *2-Oxy-pyrimidin* $C_4H_4ON_2$, Formel I.

4-Chlor-2-methylmercapto-pyrimidin $C_5H_5N_2ClS$, Formel II. *B.* Beim Erwärmen von 4-Oxy-2-methylmercapto-pyrimidin-hydrochlorid (Syst. No. 3635) mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid und etwas Phosphoroxychlorid (WHEELER, BRISTOL, *Am.* **33**, 447). — Öl. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt bei —2° bis 0°. Kp_{36}: 139—140°.

4-Chlor-2-äthylmercapto-pyrimidin $C_6H_7N_2ClS = N_2C_4H_2Cl\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Oxy-2-äthylmercapto-pyrimidin (Syst. No. 3635) mit Phosphorpentachlorid auf dem Dampfbad (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **29**, 496; **31**, 596). — Öl. Kp_{24}: 135° (WH., JOHNSON, *Am.* **31**, 596). — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf dem Dampfbad 4-Äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidin (WH., JOHNSON, *Am.* **31**, 597). Wird beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak auf 185—195° in 2.4-Diamino-pyrimidin (Syst. No. 3588) übergeführt (JOHNSON, JOHNS, *Am.* **34**, 190). Bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure unterhalb 90° bildet sich 5-Nitro-uracil (WH., BRISTOL, *Am.* **33**, 443). Gibt beim Kochen mit alkoh. Kaliumhydrosulfid-Lösung 4-Mercapto-2-äthylmercapto-pyrimidin (Syst. No. 3635) (WH., LIDDLE, *Am.* **40**, 555). Beim Erwärmen mit Kaliumrhodanid in Alkohol auf dem Wasserbad erhält man 2-Äthylmercapto-4-rhodan-pyrimidin (Syst. No. 3532) und [2-Äthylmercapto-pyrimidyl-(4)]-monothiocarbamidsäure-o-äthylester (Syst. No. 3635) (JOHNSON, STOREY, *Am.* **40**, 137), beim Kochen mit Kaliumrhodanid in Toluol bildet sich polymeres 2-Äthylmercapto-4-thiocarbonylamino-pyrimidin (Syst. No. 3769) (WH., B., *Am.* **33**, 450; vgl. JOHNSON, STOREY, *Am.* **40**, 138). Liefert beim Erwärmen mit Anilin auf dem Wasserbad 2-Äthylmercapto-4-anilino-pyrimidin (Syst. No. 3635), beim Erhitzen mit 2 Mol Anilin auf 150° 2.4-Dianilino-pyrimidin (Syst. No. 3588) (WH., B., *Am.* **33**, 458).

4.6-Dichlor-2-methylmercapto-pyrimidin $C_5H_4N_2Cl_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.6-Dioxy-2-methylmercapto-pyrimidin (Syst. No. 3636) durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid auf dem Dampfbad (WHEELER, JAMIESON, *Am.* **32**, 346). — Prismen (aus Alkohol). F: 41—42°. Kp_{14}: 135—136°. — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 125—126° 6-Chlor-2-methylmercapto-4-amino-pyrimidin (Syst. No. 3635).

4-Chlor-5-brom-2-äthylmercapto-pyrimidin $C_6H_6N_2ClBrS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Brom-4-oxy-2-äthylmercapto-pyrimidin und Phosphorpentachlorid auf dem Dampfbad (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **31**, 603). — Tafeln. F: ca. 27° (WH., JOHNSON). Kp_{24-26}: 168°; Kp_{36}: 179—180° (WH., BRISTOL, *Am.* **33**, 453). — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 160° (WH., JOHNSON) oder mit wäßr. Ammoniak auf 140—150° (JOHNSON, JOHNS, *Am.* **34**, 191) 5-Brom-2-äthylmercapto-4-amino-pyrimidin (Syst. No. 3635). Gibt beim Kochen mit Kaliumrhodanid in Toluol 5-Brom-2-äthylmercapto-4-thiocarbonylamino-pyrimidin (Syst. No. 3769); in

alkoh. Lösung erhält man bei längerem Kochen 5-Brom-2-äthylmercapto-4-amino-pyrimidin, [5-Brom-2-äthylmercapto-pyrimidyl-(4)]-monothiocarbamidsäure-O-äthylester (Syst. No. 3635) und 5-Brom-4-mercapto-2-äthylmercapto-pyrimidin (WH., B.), bei kurzem Kochen 5-Brom-2-äthylmercapto-4-rhodan-pyrimidin (JOHNSON, STOREY, *Am.* **40**, 134, 139).

4-Chlor-5-jod-2-äthylmercapto-pyrimidin $C_6H_6N_2ClIS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 5-Jod-4-oxy-2-äthylmercapto-pyrimidin mit Phosphoroxychlorid (JOHNSON, JOHNS, *C.* **1906** I, 1889). — Prismen (aus Petroläther). F: 69°. — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 128—130° 5-Jod-2-äthylmercapto-4-amino-pyrimidin (Syst. No. 3635).

3. ***4-Oxy-pyrimidin*** $C_4H_4ON_2$, Formel I, ist desmotrop mit Pyrimidon-(4), Syst. No. 3565.

2.6-Dichlor-4-methoxy-pyrimidin $C_5H_4ON_2Cl_2$, Formel II. Zur Konstitution vgl. GABRIEL, COLMAN, *B.* **36**, 3381. — *B.* Aus 2.4.6-Trichlor-pyrimidin und ca. 1 Mol Natriummethylat in Methanol unter Eiskühlung (BÜTTNER, *B.* **36**, 2234). — Nadeln (aus Petroläther). F: 51° (B.). Flüchtig mit Wasserdampf; leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (B.). — Beim Erhitzen mit methylalkoholischem Ammoniak im Rohr auf 100° bildet sich 6-Chlor-4-methoxy-2-amino-pyrimidin (Syst. No. 3635) (G., C.).

4. ***5-Oxy-pyrimidin*** $C_4H_4ON_2$, Formel III.

2.4-Dichlor-5-äthoxy-pyrimidin $C_6H_6ON_2Cl_2$, Formel IV. *B.* Beim Erhitzen von 5-Äthoxy-uracil (Syst. No. 3636) mit Phosphoroxychlorid auf 120—130° (JOHNSON, GUEST, *Am.* **42**, 284). — Prismen und Nadeln (aus Petroläther), Prismen (aus Wasser). F: 41° bis 42°. Löslich in kaltem Alkohol, Benzol und Petroläther. — Gibt beim Behandeln mit Kaliumhydrosulfid in alkoh. Lösung 5-Äthoxy-2.4-dimercapto-pyrimidin (Syst. No. 3636).

2. Oxy-Verbindungen $C_5H_6ON_2$.

1. ***6-Oxy-3-methyl-pyridazin*** $C_5H_6ON_2$, Formel V, ist desmotrop mit 3-Methyl-pyridazon-(6), Syst. No. 3565.

6-Methoxy-3-methyl-pyridazin $C_6H_8ON_2$, Formel VI. *B.* Beim Kochen von 6-Chlor-3-methyl-pyridazin (S. 92) mit Natriummethylat-Lösung (POPPENBERG, *B.* **34**, 3265). — Flüssigkeit. Kp: 212—215°. — Wird aus der Lösung in Säuren durch Alkalilaugen wieder abgeschieden.

6-Äthoxy-3-methyl-pyridazin $C_7H_{10}ON_2$, Formel VII. *B.* Analog dem 6-Methoxy-3-methyl-pyridazin (POPPENBERG, *B.* **34**, 3265). — Kp: ca. 229—231°.

2. ***4-Oxy-2-methyl-pyrimidin*** $C_5H_6ON_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Methyl-pyrimidon-(4), Syst. No. 3565.

3. ***2-Oxy-4-methyl-pyrimidin*** $C_5H_6ON_2$, Formel VIII.

6-Chlor-2-methylmercapto-4-methyl-pyrimidin $C_6H_7N_2ClS$, Formel IX. *B.* Beim Erwärmen von 6-Oxy-2-methylmercapto-4-methyl-pyrimidin (Syst. No. 3635) mit 1 Mol Phosphorpentachlorid und wenig Phosphoroxychlorid (WHEELER, MCFARLAND, *Am.* **42**, 435). — Nadeln (aus Petroläther). F: 39—40°. Kp_{32-35}: 147°. Sehr leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Gibt beim Behandeln mit alkoh. Kaliumhydrosulfid-Lösung 6-Mercapto-2-methylmercapto-4-methyl-pyrimidin (Syst. No. 3635).

6-Chlor-2-äthylmercapto-4-methyl-pyrimidin $C_7H_9N_2ClS = N_2C_4HCl(CH_3)\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 6-Oxy-2-äthylmercapto-4-methyl-pyrimidin mit Phosphoroxychlorid auf 130—135° (JOHNS, *Am.* **40**, 351). — Rotes Öl. Kp_{15}: 142°. — Liefert beim Behandeln mit Natriumäthylat in Alkohol und Äther 6-Äthoxy-2-äthylmercapto-4-methyl-pyrimidin (Syst. No. 3532). Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 140—150° 2-Äthylmercapto-6-amino-4-methyl-pyrimidin (Syst. No. 3635).

4. ***6-Oxy-4-methyl-pyrimidin*** $C_5H_6ON_2$, Formel I, ist desmotrop mit 4-Methyl-pyrimidon-(6), Syst. No. 3565.

Bis-[6-methyl-pyrimidyl-(4)]-disulfid $C_{10}H_{10}N_4S_2$, Formel II. *B.* Aus 6-Mercapto-4-methyl-pyrimidin (Syst. No. 3565) in 1n-Natronlauge und Jod-Kaliumjodid-Lösung auf dem Wasserbad (GABRIEL, COLMAN, *B.* **32**, 2933). — Krystallinische Körner (aus Ligroin). F: 105—107°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, Essigester und Chloroform, schwerer in Ligroin.

5. ***2-Oxy-5-methyl-pyrimidin*** $C_5H_6ON_2$, Formel III.

4-Chlor-2-äthylmercapto-5-methyl-pyrimidin $C_7H_9N_2ClS$, Formel IV. *B.* Beim Erhitzen von 4-Oxy-2-äthylmercapto-5-methyl-pyrimidin (Syst. No. 3635) mit Phosphorpentachlorid auf dem Dampfbad und Zersetzen des Reaktionsprodukts mit Eis (WHEELER, JOHNSON, *Am.* **31**, 596). — Öl. Kp_{17}: 146—147°; Kp_{25-26}: 157—159° (WH., JOHNSON). — Beim Erhitzen mit gesättigtem alkoholischem Ammoniak auf 127° bildet sich 2-Äthylmercapto-4-amino-5-methyl-pyrimidin (Syst. No. 3635) (WH., JOHNSON). Liefert beim Kochen mit Kaliumrhodanid in Alkohol 2-Äthylmercapto-4-rhodan-5-methyl-pyrimidin (Syst. No. 3532) und [2-Äthylmercapto-5-methyl-pyrimidyl-(4)]-monothiocarbamidsäure-O-äthylester (Syst. No. 3635) (JOHNSON, STOREY, *Am.* **40**, 139).

4.6-Dichlor-2-methylmercapto-5-methyl-pyrimidin $C_6H_6N_2Cl_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.6-Dioxy-2-methylmercapto-5-methyl-pyrimidin und Phosphorpentachlorid auf dem Dampfbad (WHEELER, JAMIESON, *Am.* **32**, 353). — Prismen. F: 64°. Kp_{18}: 153—154°.

3. Oxy-Verbindungen $C_6H_8ON_2$.

1. ***2-Oxy-5-äthyl-pyrimidin*** $C_6H_8ON_2$, Formel V.

4-Chlor-2-äthylmercapto-5-äthyl-pyrimidin $C_8H_{11}N_2ClS$, Formel VI. *B.* Aus 4-Oxy-2-äthylmercapto-5-äthyl-pyrimidin und Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbad (JOHNSON, MENGE, *C.* **1906** II, 1507, 1508). — Öl. Erstarrt nicht in einer Kältemischung. Kp_{24}: 160° bis 163°.

2. ***6-Oxy-2.4-dimethyl-pyrimidin*** $C_6H_8ON_2$, Formel VII, ist desmotrop mit 2.4-Dimethyl-pyrimidon-(6), Syst. No. 3565.

Bis-[2.6-dimethyl-pyrimidyl-(4)]-disulfid $C_{12}H_{14}N_4S_2$, Formel VIII. *B.* Durch Einw. von Jod-Kaliumjodid-Lösung auf 6-Mercapto-2.4-dimethyl-pyrimidin (Syst. No. 3565) in alkal. Lösung (SCHMIDT, *B.* **35**, 1578). — Farblose Nadeln (aus Ligroin). F: 99°. Leicht löslich in Säuren, unlöslich in Alkalilaugen. — Hydrochlorid. Gelbe Nadeln.

3. ***6-Oxy-4.5-dimethyl-pyrimidin*** $C_6H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4.5-Dimethyl-pyrimidon-(6), Syst. No. 3565.

4. ***2-Oxy-4.6-dimethyl-pyrimidin*** $C_6H_8ON_2$, Formel IX, ist desmotrop mit 4.6-Dimethyl-pyrimidon-(2), Syst. No. 3565.

2-Methoxy-4.6-dimethyl-pyrimidin $C_7H_{10}ON_2$, Formel X. *B.* Beim Kochen von 2-Chlor-4.6-dimethyl-pyrimidin mit Natriummethylat-Lösung (ANGERSTEIN, *B.* **34**, 3959). — Prismen von fenchelartigem Geruch. F: 35—36°. Kp_{744}: 208—209° (korr.). Löslich in Alkohol, Äther und Wasser. — $C_7H_{10}ON_2 + HCl$. — $C_7H_{10}ON_2 + 2HgCl_2$. Nadeln. Leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol.

2-Äthoxy-4.6-dimethyl-pyrimidin $C_8H_{12}ON_2 = N_2C_4H(CH_3)_2\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Analog dem 2-Methoxy-4.6-dimethyl-pyrimidin (A., *B.* **34**, 3959). — Flüssigkeit. Kp_{744}: 220,1° (korr.). Leicht löslich in Wasser. — Gibt beim Behandeln mit Bromwasser 5-Brom-2-äthoxy-4.6-dimethyl-pyrimidin. — $C_8H_{12}ON_2 + HCl$. Leicht löslich in Wasser. — $C_8H_{12}ON_2 + 2HgCl_2$. Nadeln.

2-Phenoxy-4.6-dimethyl-pyrimidin $C_{12}H_{12}ON_2 = N_2C_4H(CH_3)_2 \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Analog dem 2-Methoxy-4.6-dimethyl-pyrimidin (A., *B.* **34**, 3960). — Nadeln. F: 81°. Destilliert bei 305—312°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in Wasser. — $C_{12}H_{12}ON_2 + HCl$. Löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{12}H_{12}ON_2 + 2HgCl_2$. Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Alkohol und heißem Wasser.

5-Brom-2-äthoxy-4.6-dimethyl-pyrimidin $C_8H_{11}ON_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 2-Äthoxy-4.6-dimethyl-pyrimidin mit Bromwasser (A., *B.* **34**, 3960). — Nadeln (aus Alkohol). F: 40—41°. Kp: 254° (korr.). — $C_8H_{11}ON_2Br + HgCl_2$. Nadeln. Löslich in Alkohol und warmem Wasser.

[Formel: Pyrimidinring mit CH_3, Br, CH_3, N, N, $O \cdot C_2H_5$]

2-Methylmercapto-4.6-dimethyl-pyrimidin $C_7H_{10}N_2S$, Formel I. *B.* Beim Aufbewahren des Hydrojodids des S-Methyl-isothioharnstoffs mit Acetylaceton in verd. Kalilauge (WHEELER, JAMIESON, *Am.* **32**, 356). — Weiße Masse. F: ca. 23—24°. Kp_{33}: 144°; Kp_{14}: 123—125°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

[Formel I: Pyrimidinring mit CH_3, CH_3, N, N, $S \cdot CH_3$. Formel II: zwei Pyrimidinringe mit je CH_3, CH_3, verbunden über $S \cdot S$]

Bis-[4.6-dimethyl-pyrimidyl-(2)]-disulfid $C_{12}H_{14}N_4S_2$, Formel II. *B.* Durch Behandeln von 2-Mercapto-4.6-dimethyl-pyrimidin (Syst. No. 3565) mit Jod in Alkohol (ANGERSTEIN, *B.* **34**, 3963). — Nadeln (aus Alkohol). F: 162—163°. Leicht löslich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Äther und Benzol. Leicht löslich in Säuren, unlöslich in Alkalilaugen.

4. **6-Oxy-5-methyl-2.4-diäthyl-pyrimidin** $C_9H_{14}ON_2$, Formel III, ist desmotrop mit 5-Methyl-2.4-diäthyl-pyrimidon-(6), Syst. No. 3565.

[Formel III: Pyrimidinring mit C_2H_5, CH_3, HO, N, N, C_2H_5. Formel IV: Pyrimidinring mit C_2H_5, CH_3, $CH_3 \cdot O$, N, N, C_2H_5]

6-Methoxy-5-methyl-2.4-diäthyl-pyrimidin $C_{10}H_{16}ON_2$, Formel IV. *B.* Durch Einw. von Natriummethylat auf 6-Chlor-5-methyl-2.4-diäthyl-pyrimidin (v. MEYER, *J. pr.* [2] **26**, 353 Anm. 2). — Flüssigkeit. Kp: ca. 225°; sehr schwer löslich in Wasser (v. M., *J. pr.* [2] **26**, 353 Anm. 2). — Lagert sich beim Erhitzen im Rohr auf 260—270° in 1.5(oder 3.5)-Dimethyl-2.4-diäthyl-pyrimidon-(6) (Syst. No. 3565) um (v. M., *J. pr.* [2] **39**, 271).

6-Äthoxy-5-methyl-2.4-diäthyl-pyrimidin $C_{11}H_{18}ON_2 = N_2C_4(CH_3)(C_2H_5)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 6-Chlor-5-methyl-2.4-diäthyl-pyrimidin und alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (v. MEYER, *J. pr.* [2] **22**, 276). — Öl. Riecht nach Kräutern. Kp: 229—231°. — Gibt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 200—210° 5-Methyl-2.4-diäthyl-pyrimidon-(6) und Äthylchlorid. — $2C_{11}H_{18}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelorangefarbene Krystalle.

5. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-6}ON_2$.

1. 2-Oxy-benzimidazolin $C_7H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: $C_6H_4<^{NH}_{NH}>CH \cdot OH$]

1.3-Dimethyl-2-oxy-benzimidazolin $C_9H_{12}ON_2 = C_6H_4<^{N(CH_3)}_{N(CH_3)}>CH \cdot OH$. Vgl. 1.3-Dimethyl-benzimidazoliumhydroxyd, S. 132.

3-Methyl-1-phenyl-2-oxy-benzimidazolin $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_4<^{N(CH_3)}_{N(C_6H_5)}>CH \cdot OH$ s. S. 133.

1.3-Dibenzyl-2-oxy-benzimidazolin $C_{21}H_{20}ON_2 = C_6H_4<^{N(CH_2 \cdot C_6H_5)}_{N(CH_2 \cdot C_6H_5)}>CH \cdot OH$ s. S. 133.

2. Oxy-Verbindungen $C_8H_{10}ON_2$.

1. *2-Oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin* $C_8H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Benzolring mit $CH_2 - NH$ und $NH - CH \cdot OH$]

3-Phenyl-1-benzoyl-2-benzoyloxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin $C_{28}H_{22}O_3N_2 = C_6H_4<^{CH_2 \text{———} N \cdot C_6H_5}_{N(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5}$. *B.* Aus Orexin (S. 137) und Benzoylchlorid in Pyridin unter Kühlung (HELLER, *B.* **37**, 3119; KALLE & Co., D. R. P. 164426; *C.* **1905** II, 1399;

Frdl. 8, 1239). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 168—169°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, schwer in Ligroin, Äther und Wasser. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge eine Verbindung vom Schmelzpunkt 116—117°.

3-[4-Nitro-phenyl]-6-nitro-2-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin $C_{14}H_{12}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. MAFFEI, *G.* 58 [1928], 261. — *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von 4-Nitro-anilin mit 40%iger Formaldehyd-Lösung in Eisessig und konz. Schwefelsäure auf ca. 60° (MEYER, STILLICH, *B.* 35, 743). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 207—208°; leicht löslich in Nitrobenzol und Anilin, unlöslich in Chloroform, Benzol, Äther und Ligroin (MEY., ST.). — Zersetzt sich beim Behandeln mit verd. Säuren (MEY., ST.). Liefert beim Kochen mit Eisessig 3-[4-Nitro-phenyl]-6-nitro-3.4-dihydro-chinazolin (S. 141) (MEY., ST.).

$O_2N\cdot C_6H_3<^{CH_2\cdot N\cdot C_6H_4\cdot NO_2}_{NH\cdot CH\cdot OH}$

3-[4-Nitro-phenyl]-6-nitro-2-acetoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin (?) $C_{16}H_{14}O_6N_4 = O_2N\cdot C_6H_3<^{CH_2\cdot N\cdot C_6H_4\cdot NO_2}_{NH\cdot CH\cdot O\cdot CO\cdot CH_3}$ (?). *B.* Beim Kochen von 3-[4-Nitro-phenyl]-6-nitro-2-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin mit Essigsäureanhydrid (MEYER, STILLICH, *B.* 35, 744). — Nadeln (aus Alkohol). F: 223—225° (Zers.).

2. ***2-Oxy-2-methyl-benzimidazolin*** $C_8H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4<^{NH}_{NH}>C(CH_3)\cdot OH$

2-Oxy-1.2.3-trimethyl-benzimidazolin $C_{10}H_{14}ON_2 = C_6H_4<^{N(CH_3)}_{N(CH_3)}>C(CH_3)\cdot OH$. Vgl. 1.2.3-Trimethyl-benzimidazoliumhydroxyd, S. 145.

1.3-Dibenzyl-2-oxy-2-methyl-benzimidazolin $C_{22}H_{22}ON_2 = C_6H_4<^{N(CH_2\cdot C_6H_5)}_{N(CH_2\cdot C_6H_5)}>C(CH_3)\cdot OH$. Vgl. 1.3-Dibenzyl-2-methyl-benzimidazoliumhydroxyd, S. 146.

3. ***2-Oxy-5-methyl-benzimidazolin*** $C_8H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

$CH_3\cdot C_6H_3<^{NH}_{NH}>CH\cdot OH$

2-Oxy-1.3.5-trimethyl-benzimidazolin $C_{10}H_{14}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_3<^{N(CH_3)}_{N(CH_3)}>CH\cdot OH$. Vgl. 1.3.5-Trimethyl-benzimidazoliumhydroxyd, S. 151.

1.3-Diäthyl-2-oxy-5-methyl-benzimidazolin $C_{12}H_{18}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_3<^{N(C_2H_5)}_{N(C_2H_5)}>CH\cdot OH$. Vgl. 1.3-Diäthyl-5-methyl-benzimidazoliumhydroxyd, S. 152.

3. Oxy-Verbindungen $C_9H_{12}ON_2$.

1. ***N.N'-Salicylal-äthylendiamin, 2-[2-Oxy-phenyl]-imidazolidin*** $C_9H_{12}ON_2 = {}^{H_2C\cdot NH}_{H_2C\cdot NH}>CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

1.3-Diphenyl-2-[2-oxy-phenyl]-imidazolidin $C_{21}H_{20}ON_2 = {}^{H_2C\cdot N(C_6H_5)}_{H_2C\cdot N(C_6H_5)}>CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von N.N'-Diphenyl-äthylendiamin mit Salicylaldehyd auf 110° (MOOS, *B.* 20, 733). — Nadeln (aus Alkohol + Ligroin). F: 116°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in Benzol, schwer in Ligroin.

2. ***2-[4-Oxy-phenyl]-imidazolidin*** $C_9H_{12}ON_2 = {}^{H_2C\cdot NH}_{H_2C\cdot NH}>CH\cdot C_6H_4\cdot OH$.

1.3-Diphenyl-2-[4-methoxy-phenyl]-imidazolidin $C_{22}H_{22}ON_2 = {}^{H_2C\cdot N(C_6H_5)}_{H_2C\cdot N(C_6H_5)}>CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Anisaldehyd mit N.N'-Diphenyl-äthylendiamin auf dem Wasserbad (MOOS, *B.* 20, 733). — Prismen (aus Benzol und Alkohol). F: 164°.

3. ***2-Oxy-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin*** $C_9H_{12}ON_2$, Formel I.

3-[4-Nitro-phenyl]-6-nitro-2-oxy-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin $C_{15}H_{14}O_5N_4$, Formel II. *B.* Beim Kochen von N-[5-Nitro-2-amino-benzyl]-4-nitro-anilin (Bd. XIII, S. 173) mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure und Umkrystallisieren des Reaktionsprodukts aus 50%iger Essigsäure (MEYER, STILLICH, *B.* **35**, 741; ST., *B.* **36**, 3117). Beim Kochen von 3-[4-Nitro-phenyl]-6-nitro-2-methyl-3.4-dihydro-chinazolin (S. 156) mit sehr verd. Mineralsäuren oder beim Erhitzen seiner Salze mit Wasser (ST.). — Gelbe Nadeln. F: 243—246° (ST.). Ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwer in Essigester, Aceton und Alkohol, unlöslich in Benzol, Petroläther und Chloroform (ST.). — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Suspension entsteht 3-[4-Nitro-phenyl]-2-chlor-6-nitro-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin (ST.). Bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid erhält man N-[5-Nitro-2-acetamino-benzyl]-N-acetyl-4-nitro-anilin (ST.). — Hydrochlorid. Sehr zersetzliche Nadeln (ST.).

4. ***2-Oxy-2.5-dimethyl-benzimidazolin*** $C_9H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

2-Oxy-1.2.3.5-tetramethyl-benzimidazolin $C_{11}H_{16}ON_2$ = $CH_3\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)}{N(CH_3)}>C(CH_3)\cdot OH$. Vgl. 1.2.3.5-Tetramethyl-benzimidazoliumhydroxyd, S. 160.

5. ***2-Oxy-4.6-dimethyl-benzimidazolin*** $C_9H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

2-Oxy-1.3.4.6-tetramethyl-benzimidazolin $C_{11}H_{16}ON_2$ = $(CH_3)_2C_6H_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)}{N(CH_3)}>CH\cdot OH$. Vgl. 1.3.4.6-Tetramethyl-benzimidazoliumhydroxyd, S. 166.

4. 5-Oxy-[bornyleno-2′.3′:3.4-pyrazol] [1]) $C_{11}H_{16}ON_2$, Formel III bezw. IV.



2-Phenyl-5-benzoyloxy-[bornyleno-2′.3′:3.4-pyrazol] $C_{24}H_{24}O_2N_2$, Formel V. *B.* Beim Behandeln von 2-Phenyl-[bornyleno-2′.3′:3.4-pyrazolon-(5)] (Syst. No. 3566) mit Benzoylchlorid in verd. Kalilauge unter Eiskühlung (WAHL, *B.* **32**, 1989). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 111,5°. — Gibt beim Erwärmen mit überschüssigem Methyljodid auf dem Wasserbad ein bei ca. 175° (Zers.) schmelzendes Jodmethylat.

1-Phenyl-5-benzoyloxy-[bornyleno-2′.3′:3.4-pyrazol] $C_{24}H_{24}O_2N_2$, Formel VI. *B.* Beim Behandeln von 1-Phenyl-[bornyleno-2′.3′:3.4-pyrazolon-(5)] (Syst. No. 3566) mit Benzoylchlorid in verd. Natronlauge unter Eiskühlung (WAHL, *B.* **32**, 1990). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 121—122°. — Das Jodmethylat schmilzt unter Zersetzung gegen 170°.

6. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-8}ON_2$.

1. Oxy-Verbindungen $C_7H_6ON_2$.

1. ***3-Oxy-indazol*** $C_7H_6ON_2$, Formel VII bezw. VIII, ist desmotrop mit Indazolon, Syst. No. 3567.

2. ***6-Oxy-indazol*** $C_7H_6ON_2$, Formel IX bezw. X. *B.* Beim Diazotieren von 6-Amino-indazol (Syst. No. 3715) und Kochen der erhaltenen Diazonium-Lösung (WITT, NOELTING, GRANDMOUGIN, *B.* **23**, 3642; **25**, 3152). —

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Blättchen (aus Wasser oder durch Sublimation). F: 215—216°. Schwer löslich in kaltem Wasser und in Äther; löslich in Eisessig und Alkohol. Löst sich in verd. Natronlauge und in verd. Säuren.

5.7-Dinitro-6-oxy-indazol $C_7H_4O_5N_4$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von 5.7-Dinitro-indazol-sulfonsäure-(6) (Syst. No. 3707) mit 33%/₀iger Kalilauge (ZINCKE, *A.* **339**, 238). — Blaßgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 232—233° (Zers.). Verpufft beim Erhitzen über den Schmelzpunkt. Leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe. — Liefert beim Lösen in Soda-Lösung ein gelbes Mononatriumsalz, in Natronlauge ein rotes Dinatriumsalz, in Ammoniak ein gelbes Monoammoniumsalz. — Dinatriumsalz. Rote Krystalle. Schwer löslich in Natronlauge. Wird durch Wasser zum gelben Mononatriumsalz hydrolysiert.

O.N-Diacetylderivat $C_{11}H_8O_7N_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H(NO_2)_2{<}{}^{CH}_{N(CO\cdot CH_3)}{>}N$ bezw. desmotrope Form. *B.* Bei vorsichtigem Erwärmen von 5.7-Dinitro-6-oxy-indazol mit Essigsäureanhydrid (Z., *A.* **339**, 239). — Nadeln (aus Aceton + Wasser). F: 195° (Zers.).

3. ***2-Oxy-benzimidazol*** $C_7H_6ON_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit Benzimidazolon, Syst. No. 3567.

2-Äthoxy-benzimidazol $C_9H_{10}ON_2 = C_6H_4{<}{}^{N}_{NH}{>}C\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Aus o-Phenylendiamin, dessen Hydrochlorid und Kohlensäure-diäthylester-imid (Bd. III, S. 37) in wäßr. Lösung (SANDMEYER, *B.* **19**, 2654). — Rötliche Blättchen. F: 160°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr Äthylchlorid und Benzimidazolon (Syst. No. 3567). — Gibt mit Säuren leicht lösliche Salze.

4. ***5(bezw. 6)-Oxy-benzimidazol*** $C_7H_6ON_2$, Formel I bezw. II.

1-Phenyl-6-methoxy-benzimidazol $C_{14}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 3-Methoxy-6-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 564) mit wasserfreier Ameisensäure (JACOBSON, JAENICKE, MEYER, *B.* **29**, 2683). — Nadeln (aus Ligroin). F: 77°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin.

1-Phenyl-6-äthoxy-benzimidazol $C_{15}H_{14}ON_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3{<}{}^{N(C_6H_5)}_{N}{>}CH$. *B.* Beim Kochen von 3-Äthoxy-6-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 564) mit wasserfreier Ameisensäure (JACOBSON, W. FISCHER, *B.* **25**, 1000). — Krystalle (aus Ligroin). F: 77—78°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin.

1-[2-Brom-phenyl]-6-äthoxy-benzimidazol $C_{15}H_{13}ON_2Br = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3{<}{}^{N(C_6H_4Br)}_{N}{>}CH$. *B.* Man reduziert 2'-Brom-4-äthoxy-azobenzol (Bd. XVI, S. 101) mit Zinnchlorür in Alkohol und kocht das (neben anderen Produkten) entstandene 2'-Brom-3-äthoxy-6-amino-diphenylamin mit wasserfreier Ameisensäure (JACOBSON, FRANZ, ZAAR, *B.* **36**, 3865, 3866). — Pikrat $C_{15}H_{13}ON_2Br + C_6H_3O_7N_3$. Gelbgrüne Nadeln (aus Alkohol). F: 176°. Schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Benzol.

1-[3-Brom-phenyl]-6-äthoxy-benzimidazol $C_{15}H_{13}ON_2Br = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3{<}{}^{N(C_6H_4Br)}_{N}{>}CH$. *B.* Beim Kochen von 3'-Brom-3-äthoxy-6-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 565) mit wasserfreier Ameisensäure (J., F., Z., *B.* **36**, 3869). — Nadeln (aus Alkohol). F: 130°. Löslich in Alkohol und Benzol; leicht löslich in verd. Salzsäure. — Pikrat $C_{15}H_{13}ON_2Br + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln. F: 220—221°. Fast unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

1-o-Tolyl-6-äthoxy-benzimidazol $C_{16}H_{16}ON_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3{<}{}^{N(C_6H_4\cdot CH_3)}_{N}{>}CH$. *B.* Beim Kochen von 3'-Äthoxy-6'-amino-2-methyl-diphenylamin (Bd. XIII, S. 565) mit wasserfreier Ameisensäure (J., F., Z., *B.* **36**, 3862). — Nadeln (aus Ligroin). F: 77—78°.

1-m-Tolyl-6-äthoxy-benzimidazol $C_{16}H_{16}ON_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3{<}{}^{N(C_6H_4\cdot CH_3)}_{N}{>}CH$. *B.* Aus 3'-Äthoxy-6'-amino-3-methyl-diphenylamin analog der vorangehenden Verbindung (JACOBSON, *A.* **287**, 172, 176). — Nitrat $C_{16}H_{16}ON_2 + HNO_3$. Hellgraue Nadeln. Schwer löslich.

2. Oxy-Verbindungen $C_8H_8ON_2$.

1. ***Benzal-oxymethenyl-diamin*** $C_8H_8ON_2 = N\leqslant\begin{matrix}CH(C_6H_5)\\C(OH)\end{matrix}>NH$.

Verbindung $C_{23}H_{21}N_3S_2 = N\leqslant\begin{matrix}CH(C_6H_5)\\C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\end{matrix}>N\cdot CS\cdot N(CH_3)\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Eintragen von Benzylchlorid in eine Lösung von ω-Methyl-ω-phenyl-ms.ω'-benzal-dithiobiuret (Syst. No. 3567) in alkoh. Natronlauge (FROMM, JUNIUS, *B.* **28**, 1109). — Blättchen (aus Chloroform + Alkohol). F: 127°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser und in Alkalien. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure Methylanilin, Ammoniak, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Benzaldehyd-dibenzylmercaptal; beim Kochen mit konz. Salzsäure in Gegenwart von 3 Mol Benzylmercaptan entstehen Benzaldehyd-dibenzylmercaptal, Methylanilin, Ammoniak und Ammoniak-[monothiocarbonsäure-S-benzylester]-[dithiocarbonsäure-benzylester] (Bd. VI, S. 462). — $C_{23}H_{21}N_3S_2 + HCl$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). Wird durch siedendes Wasser hydrolysiert.

Verbindung $C_{29}H_{25}N_3S_2 = N\leqslant\begin{matrix}CH(C_6H_5)\\C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\end{matrix}>N\cdot C(S\cdot CH_2\cdot C_6H_5):N\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Einw. von Benzylchlorid auf ω-Phenyl-ms.ω'-benzal-dithiobiuret (Syst. No. 3567) in alkoholisch-wäßriger Alkalilauge (FROMM, *A.* **275**, 41). — Nadeln (aus Alkohol). F: 112°. Schwer löslich in Alkohol. Unlöslich in Wasser und Alkalien.

2. ***1-Oxy-1.2-dihydro-phthalazin*** $C_8H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Benzolring mit CH=N und CH(OH)–NH]

2-Phenyl-1-oxy-1.2-dihydro-phthalazin $C_{14}H_{12}ON_2 = C_6H_4\begin{matrix}CH=\!=\!=N\\CH(OH)\cdot N\cdot C_6H_5\end{matrix}$. Vgl. Phthalazin-mono-hydroxyphenylat, S. 174.

2-Phenyl-1-methoxy-1.2-dihydro-phthalazin $C_{15}H_{14}ON_2 = C_6H_4\begin{matrix}CH=\!=\!=N\\CH(O\cdot CH_3)\cdot N\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Beim Umkrystallisieren von 2-Phenyl-1-oxy-1.2-dihydro-phthalazin aus Methanol (THIELE, FALK, *A.* **347**, 123). — Krystallkörner (aus Methanol). F: 59—60°. — Geht beim Lösen in Säuren und Fällen mit Soda-Lösung wieder in 2-Phenyl-1-oxy-1.2-dihydro-phthalazin über.

2-Phenyl-1-äthoxy-1.2-dihydro-phthalazin $C_{16}H_{16}ON_2 = C_6H_4\begin{matrix}CH=\!=\!=N\\CH(O\cdot C_2H_5)\cdot N\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Beim Kochen von 2-Phenyl-1-oxy-1.2-dihydro-phthalazin oder 2-Phenyl-1-methoxy-1.2-dihydro-phthalazin mit Alkohol (TH., F., *A.* **347**, 123). — Krystallkörner. F: 96—97°. — Liefert beim Auflösen in Säuren und Fällen mit Soda-Lösung 2-Phenyl-1-oxy-1.2-dihydro-phthalazin.

3. ***6-Oxy-3.4-dihydro-chinazolin*** $C_8H_8ON_2$, Formel I.

3-[4-Äthoxy-phenyl]-6-äthoxy-3.4-dihydro-chinazolin $C_{18}H_{20}O_2N_2$, Formel II. Zur Konstitution vgl. MAFFEI, *G.* **58** [1928], 267. — *B.* Neben anderen Produkten bei der

I. [Formel: HO·Benzolring mit CH₂–NH und N=CH]   II. [Formel: C₂H₅·O·Benzolring mit CH₂–N·C₆H₄·O·C₂H₅ und N=CH]

Einw. von Formaldehyd auf p-Phenetidin in konz. Salzsäure (GOLDSCHMIDT, *Ch. Z.* **21**, 395; **25**, 178; vgl. LEPETIT, MAIMERI, *R. A. L.* [5] **26** I [1917], 558; LEP., MAF., MAIM., *G.* **57** [1927], 862; MAF., *G.* **58** [1928], 267). — Blättchen (aus Alkohol). F: 140°; schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser; das salicylsaure Salz wirkt wie Cocain lokalanästhetisch (G., *Ch. Z.* **21**, 395, 396). — Salze: G., *Ch. Z.* **21**, 395. — $C_{18}H_{20}O_2N_2 + HCl$. F: 193°. — $C_{18}H_{20}O_2N_2 + 2HCl$. F: 122°. Geht leicht in das vorangehende Salz über.

4. ***3-Oxy-1.2-dihydro-chinoxalin*** $C_8H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin, Syst. No. 3567.

[Formel: Benzolring mit N=C·OH und NH–CH₂]

5. ***3-Oxy-7-methyl-indazol*** $C_8H_8ON_2$, Formel I bezw. II.

2-Phenyl-5-chlor-3-oxy-7-methyl-indazol $C_{14}H_{11}ON_2Cl$, Formel III, ist desmotrop mit 2-Phenyl-5-chlor-7-methyl-indazolon, Syst. No. 3567.

I. $C_6H_3(CH_3)<^{C(OH)}_{NH}>N$ II. $C_6H_3(CH_3)<^{=C(OH)}_{=N}>NH$ III. $Cl\cdot C_6H_2(CH_3)<^{=C(OH)}_{=N}>N\cdot C_6H_5$

6. ***5(bezw. 6)-Oxy-2-methyl-benzimidazol*** $C_8H_8ON_2$. Formel IV bezw. V.

IV. $HO\cdot C_6H_3<^{N}_{NH}>C\cdot CH_3$ V. $HO\cdot C_6H_3<^{NH}_{N}>C\cdot CH_3$

5(bezw. 6) - Äthoxy - 2 - methyl - benzimidazol $C_{10}H_{12}ON_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3<^{N}_{NH}>C\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 3.4-Diamino-phenetol mit Eisessig, Natriumacetat und einigen Tropfen Acetanhydrid (G. COHN, *B.* **32**, 2240). — Krystalle (aus Wasser). F: 149—150°. Unzersetzt destillierbar. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in heißem Benzol, Schwefelkohlenstoff, Essigester, Aceton und Chloroform, kaum löslich in kaltem Wasser und heißem Petroläther. Leicht löslich in verd. Säuren. — Kondensiert sich mit Phthalsäureanhydrid zu einer aus Anilin in goldglänzenden Blättchen krystallisierenden Verbindung, die beim Erhitzen braun wird und bis 300° nicht schmilzt. — Physiologische Wirkung des Hydrochlorids: F. BAYER & Co., *B.* **32**, 2242. — Hydrochlorid. Farbloses Pulver von bitterem Geschmack. Sehr leicht löslich in Wasser.

5(oder 6) - Äthoxy - 1.2 - dimethyl - benzimidazol $C_{11}H_{14}ON_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3<^{N}_{N(CH_3)}>C\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 5(bezw. 6)-Äthoxy-2-methyl-benzimidazol mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 100° (C., *B.* **32**, 2242). — Etwas bitter schmeckende Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). F: 102°. — Hydrojodid. Nadeln. Mäßig löslich in Wasser. — Pikrat. Gelber Niederschlag. F: 222°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

1-Phenyl-6-äthoxy-2-methyl-benzimidazol $C_{16}H_{16}ON_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3<^{N}_{N(C_6H_5)}>C\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4-Amino-3-anilino-phenol-äthyläther (Bd. XIII, S. 564) mit Essigsäureanhydrid (JACOBSON, W. FISCHER, *B.* **25**, 1001). — Öl. — Nitrat $C_{16}H_{16}ON_2 + HNO_3$. Nadeln.

1 - Phenyl - 7 - nitro - 6 - oxy - 2 - methyl - benzimidazol $C_{14}H_{11}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 2.3-Dinitro-4-acetamino-phenol mit Anilin auf dem Wasserbad (MELDOLA, HAY, *Soc.* **91**, 1482). — Ockergelbes Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 200—203,5°.

$HO\cdot C_6H_2(O_2N)<^{N(C_6H_5)}_{N}>C\cdot CH_3$

1 - Äthyl - 5.7 - dinitro - 6 - oxy - 2 - methyl - benzimidazol $C_{10}H_{10}O_5N_4$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 2.3.6-Trinitro-4-acetamino-phenol (Bd. XIII, S. 533) mit Äthylamin in Alkohol auf dem Wasserbad (MELDOLA, *Soc.* **89**, 1941). — Orangefarbene Krystalle (aus Alkohol). F: 215° (Zers.). — Liefert mit Alkalien orangefarbene, mit Säuren farblose, leicht hydrolysierbare Salze.

$HO\cdot C_6H(O_2N)_2<^{N(C_2H_5)}_{N}>C\cdot CH_3$

1 - Phenyl - 5.7 - dinitro - 6 - oxy - 2 - methyl - benzimidazol $C_{14}H_{10}O_5N_4 = HO\cdot C_6H(NO_2)_2<^{N(C_6H_5)}_{N}>C\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 2.3.6-Trinitro-4-acetamino-phenol (Bd. XIII, S. 533) mit überschüssigem Anilin in Alkohol und Kochen des Reaktionsprodukts mit Natronlauge (MELDOLA, *Soc.* **89**, 1939; M., HAY, *Soc.* **93**, 1661, 1671). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 188—189° (M.). Löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; die Lösungen in Alkalilaugen sind orange (M.). — Gibt bei der Nitrierung mit rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure 1-[3-Nitro-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol (M., H.). — Liefert mit Säuren leicht hydrolysierbare Salze (M.). — Silbersalz. Ockergelber, amorpher Niederschlag. Unlöslich in Wasser (M., H.).

1-[2-Chlor-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol $C_{14}H_9O_5N_4Cl = HO\cdot C_6H(NO_2)_2<^{N(C_6H_4Cl)}_{N}>C\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2.3.6-Trinitro-4-acetamino-phenol (Bd. XIII, S. 533) mit 3 Mol 2-Chlor-anilin in Alkohol auf dem Wasserbad (MELDOLA, HAY, *Soc.* **93**, 1675). — Gelbliche Schuppen (aus Alkohol). F: 240°.

1-[3-Chlor-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol $C_{14}H_9O_5N_4Cl$ = $HO\cdot C_6H(NO_2)_2<^{N(C_6H_4Cl)}_{N}>C\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (M., H., *Soc.* **93**, 1675). — Ockergelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 170—171°.

1-[4-Chlor-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol $C_{14}H_9O_5N_4Cl$ = $HO\cdot C_6H(NO_2)_2<^{N(C_6H_4Cl)}_{N}>C\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (M., H., *Soc.* **93**, 1676). — Gelbbräunliche Nadeln (aus Alkohol). F: 246° (Zers.).

1-[2-Brom-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol $C_{14}H_9O_5N_4Br$ = $HO\cdot C_6H(NO_2)_2<^{N(C_6H_4Br)}_{N}>C\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.6-Trinitro-4-acetamino-phenol (Bd. XIII, S. 533) und 2-Brom-anilin in siedendem Alkohol (MELDOLA, HAY, *Soc.* **95**, 1040). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 184°.

1-[3-Brom-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol $C_{14}H_9O_5N_4Br$ = $HO\cdot C_6H(NO_2)_2<^{N(C_6H_4Br)}_{N}>C\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (M., H., *Soc.* **95**, 1040). — Ockergelbes Krystallpulver (aus Alkohol oder Essigsäure). F: 211° (Zers.). Unlöslich in kaltem Wasser.

1-[4-Brom-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol $C_{14}H_9O_5N_4Br$ = $HO\cdot C_6H(NO_2)_2<^{N(C_6H_4Br)}_{N}>C\cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (M., H., *Soc.* **95**, 1040). — Ockergelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 248° (Zers.). Löslich in Essigsäure, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

1-[3-Nitro-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol $C_{14}H_9O_7N_5$ = $HO\cdot C_6H(NO_2)_2<^{N(C_6H_4\cdot NO_2)}_{N}>C\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2.3.6-Trinitro-4-acetamino-phenol (Bd. XIII, S. 533) mit überschüssigem 3-Nitro-anilin in Alkohol (MELDOLA, *Soc.* **89**, 1942). Bei der Nitrierung von 1-Phenyl-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol mit rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure (M., HAY, *Soc.* **93**, 1672). — Gelbbraune Nadeln (aus Eisessig). F: 242—243° (Zers.) (M.). Schwer löslich in siedendem Alkohol (M.). — $AgC_{14}H_8O_7N_5$. Ockergelbes Pulver (M.).

1-[4-Nitro-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol $C_{14}H_9O_7N_5$ = $HO\cdot C_6H(NO_2)_2<^{N(C_6H_4\cdot NO_2)}_{N}>C\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2.3.6-Trinitro-4-acetamino-phenol (Bd. XIII, S. 533) mit 3 Mol 4-Nitro-anilin in Alkohol auf dem Wasserbad (MELDOLA, HAY, *Soc.* **93**, 1676). — Ockergelbe Schuppen (aus Eisessig). F: 249—250° (Zers.). Sehr schwer löslich in Alkohol. — $NH_4C_{14}H_8O_7N_5$. Rote Schuppen (aus Wasser). — $NaC_{14}H_8O_7N_5$. Orangefarbene Nadeln. — $KC_{14}H_8O_7N_5$. Rote Prismen (aus Wasser).

1-Phenyl-5.7-dinitro-6-methoxy-2-methyl-benzimidazol $C_{15}H_{12}O_5N_4$ = $CH_3\cdot O\cdot C_6H(NO_2)_2<^{N(C_6H_5)}_{N}>C\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes des 1-Phenyl-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazols mit Methyljodid in Alkohol (M., H., *Soc.* **93**, 1672). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 205,5°.

1-Phenyl-5.7-dinitro-6-acetoxy-2-methyl-benzimidazol $C_{16}H_{12}O_6N_4$ = $CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H(NO_2)_2<^{N(C_6H_5)}_{N}>C\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1-Phenyl-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol mit Essigsäureanhydrid (M., H., *Soc.* **93**, 1672). — Platten (aus Essigsäure). F: 206°.

1-o-Tolyl-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol $C_{15}H_{12}O_5N_4$ = $HO\cdot C_6H(NO_2)_2<^{N(C_6H_4\cdot CH_3)}_{N}>C\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2.3.6-Trinitro-4-acetamino-phenol (Bd. XIII, S. 533) mit 3 Mol o-Toluidin in Alkohol (MELDOLA, HAY, *Soc.* **93**, 1672). — Ockergelbe Schuppen. F: 147—149°. — $AgC_{15}H_{11}O_5N_4$. Orangefarbene Krystalle. Unlöslich in Wasser.

1-o-Tolyl-5.7-dinitro-6-äthoxy-2-methyl-benzimidazol $C_{17}H_{16}O_5N_4$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H(NO_2)_2<^{N(C_6H_4\cdot CH_3)}_{N}>C\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des 1-o-Tolyl-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazols und Äthyljodid (M., H., *Soc.* **93**, 1673). — Ockergelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 153°.

1-o-Tolyl-5.7-dinitro-6-acetoxy-2-methyl-benzimidazol $C_{17}H_{14}O_6N_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H(NO_2)_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_4\cdot CH_3)}{N}>C\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1-o-Tolyl-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol mit Essigsäureanhydrid (M., H., *Soc.* **93**, 1673). — Braune Krystalle (aus Alkohol). F: ca. 139,5°.

1-p-Tolyl-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol $C_{15}H_{12}O_5N_4 = HO\cdot C_6H(NO_2)_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_4\cdot CH_3)}{N}>C\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2.3.6-Trinitro-4-acetamino-phenol (Bd. XIII, S. 533) mit 3 Mol p-Toluidin in Alkohol (MELDOLA, HAY, *Soc.* **93**, 1673). — Ockergelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 204,5°. Schwer löslich in Alkohol. — Ammoniumsalz. Orangefarbene Nadeln. Unlöslich in Wasser. — $AgC_{15}H_{11}O_5N_4$. Ockergelbe Nadeln.

1-p-Tolyl-5.7-dinitro-6-äthoxy-2-methyl-benzimidazol $C_{17}H_{16}O_5N_4 = C_2H_5\cdot O\cdot C_6H(NO_2)_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_4\cdot CH_3)}{N}>C\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des 1-p-Tolyl-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazols und Äthyljodid (M., H., *Soc.* **93**, 1674). — Ockergelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 176,5°.

1-Benzyl-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol $C_{15}H_{12}O_5N_4 = HO\cdot C_6H(NO_2)_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_2\cdot C_6H_5)}{N}>C\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.6-Dinitro-3-benzylamino-4-acetamino-phenol (Bd. XIII, S. 566) beim Kochen des Ammoniumsalzes mit Wasser oder beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° (MELDOLA, *Soc.* **89**, 1941). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 156°. — Liefert orangerote Alkalisalze. — Hydrochlorid. Farblose Nadeln. Ist leicht hydrolysierbar.

1-[2.4.5-Trimethyl-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol $C_{17}H_{16}O_5N_4 = HO\cdot C_6H(NO_2)_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{N[C_6H_2(CH_3)_3]}{N}>C\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2.3.6-Trinitro-4-acetamino-phenol (Bd. XIII, S. 533) mit 3 Mol 2.4.5-Trimethyl-anilin in Alkohol (MELDOLA, HAY, *Soc.* **93**, 1677). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 237°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

1-[2.4.6-Trimethyl-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol $C_{17}H_{16}O_5N_4 = HO\cdot C_6H(NO_2)_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{N[C_6H_2(CH_3)_3]}{N}>C\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.6-Trinitro-4-acetamino-phenol (Bd. XIII, S. 533) und 2.4.6-Trimethyl-anilin in siedendem Alkohol (M., H., *Soc.* **95**, 1047). — Ockergelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 183°.

1-α-Naphthyl-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol $C_{18}H_{12}O_5N_4 = HO\cdot C_6H(NO_2)_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_{10}H_7)}{N}>C\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.6-Trinitro-4-acetamino-phenol (Bd. XIII, S. 533) und überschüssigem α-Naphthylamin in siedendem Alkohol (MELDOLA, *Soc.* **89**, 1942). — Ockergelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 241° (Zers.).

1-β-Naphthyl-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol $C_{18}H_{12}O_5N_4 = HO\cdot C_6H(NO_2)_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_{10}H_7)}{N}>C\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (M., *Soc.* **89**, 1942). — Braune Nadeln oder ockergelbe Prismen (aus Essigsäure). F: 242° (Zers.).

1-[2-Oxy-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol $C_{14}H_{10}O_6N_4 = HO\cdot C_6H(NO_2)_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_4\cdot OH)}{N}>C\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.6-Trinitro-4-acetamino-phenol (Bd. XIII, S. 533) und 2-Amino-phenol in siedendem Alkohol (MELDOLA, HAY, *Soc.* **95**, 1044). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 243—244°. Leicht löslich in Alkohol.

1-[2-Methoxy-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol $C_{15}H_{12}O_6N_4 = HO\cdot C_6H(NO_2)_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)}{N}>C\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2.3.6-Trinitro-4-acetamino-phenol (Bd. XIII, S. 533) mit 3 Mol o-Anisidin in Alkohol (M., H., *Soc.* **93**, 1674). — Ockergelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 193°. — Silbersalz. Orangefarbenes Krystallpulver.

1-[4(oder 5)-Nitro-2-oxy-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol $C_{14}H_9O_8N_5 = HO\cdot C_6H(NO_2)_2<\genfrac{}{}{0pt}{}{N[C_6H_3(NO_2)\cdot OH]}{N}>C\cdot CH_3$. *B.* Beim Auflösen von 1-[2-Oxy-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol in kalter rauchender Salpetersäure (M., H., *Soc.* **95**, 1045). — Gelbes Krystallpulver (aus Essigsäure). Zersetzt sich unter Schwärzung bei 265—270°. Schwer löslich in Alkohol und Essigsäure.

1-[2-Methoxy-phenyl]-5.7-dinitro-6-methoxy-2-methyl-benzimidazol $C_{16}H_{14}O_6N_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H(NO_2)_2{<}\overset{N(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)}{\underset{N}{}}{>}C\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz von 1-[2-Methoxy-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol und Methyljodid (M., H., *Soc.* **93**, 1674). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 168°.

1-[2-Methoxy-phenyl]-5.7-dinitro-6-acetoxy-2-methyl-benzimidazol $C_{17}H_{14}O_7N_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H(NO_2)_2{<}\overset{N(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)}{\underset{N}{}}{>}C\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1-[2-Methoxy-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol mit Acetanhydrid (M., H., *Soc.* **93**, 1674). — Ockergelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 162—163°.

1-[2-Acetoxy-phenyl]-5.7-dinitro-6-acetoxy-2-methyl-benzimidazol $C_{18}H_{14}O_8N_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H(NO_2)_2{<}\overset{N(C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)}{\underset{N}{}}{>}C\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1-[2-Oxy-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol mit Acetanhydrid (M., H., *Soc.* **95**, 1044). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 165°.

1-[3-Oxy-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol $C_{14}H_{10}O_6N_4 = HO\cdot C_6H(NO_2)_2{<}\overset{N(C_6H_4\cdot OH)}{\underset{N}{}}{>}C\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.6-Trinitro-4-acetamino-phenol (Bd. XIII, S. 533) und überschüssigem 3-Amino-phenol in siedendem Alkohol (MELDOLA, HAY, *Soc.* **95**, 1045). — Ockergelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 279° (Zers.).

1-[3-Methoxy-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol $C_{15}H_{12}O_6N_4 = HO\cdot C_6H(NO_2)_2{<}\overset{N(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)}{\underset{N}{}}{>}C\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.6-Trinitro-4-acetamino-phenol (Bd. XIII, S. 533) und 3 Mol m-Anisidin in siedendem Alkohol (MELDOLA, HAY, *Soc.* **93**, 1674). — Ockergelber, flockiger Niederschlag (aus Alkohol). Schwärzt sich bei 146° und schmilzt bei 186°.

1-[x-Nitro-3-oxy-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol $C_{14}H_9O_8N_5 = HO\cdot C_6H(NO_2)_2{<}\overset{N[C_6H_3(NO_2)\cdot OH]}{\underset{N}{}}{>}C\cdot CH_3$. *B.* Beim Auflösen von 1-[3-Oxy-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol in kalter rauchender Salpetersäure (M., H., *Soc.* **95**, 1046). — Gelbbraune Schuppen (aus Alkohol). F: 260° (Zers.).

1-[3-Acetoxy-phenyl]-5.7-dinitro-6-acetoxy-2-methyl-benzimidazol $C_{18}H_{14}O_8N_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H(NO_2)_2{<}\overset{N(C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)}{\underset{N}{}}{>}C\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1-[3-Oxy-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol mit Acetanhydrid (M., H., *Soc.* **95**, 1046). — Hellorangefarbene Nadeln. F: 209°. Schwer löslich in Alkohol.

1-[4-Oxy-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol $C_{14}H_{10}O_6N_4 = HO\cdot C_6H(NO_2)_2{<}\overset{N(C_6H_4\cdot OH)}{\underset{N}{}}{>}C\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.6-Trinitro-4-acetamino-phenol (Bd. XIII, S. 533) und 4-Amino-phenol in siedendem Alkohol (MELDOLA, HAY, *Soc.* **95**, 1046). — Gelbliche Schuppen (aus Essigsäure). F: 245,5° (Zers.).

1-[4-Methoxy-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol $C_{15}H_{12}O_6N_4 = HO\cdot C_6H(NO_2)_2{<}\overset{N(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)}{\underset{N}{}}{>}C\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.6-Trinitro-4-acetamino-phenol (Bd. XIII, S. 533) und 3 Mol p-Anisidin in siedendem Alkohol (M., H., *Soc.* **93**, 1675). — Ockergelbe Schuppen (aus Alkohol). F: 198,5°. — $AgC_{15}H_{11}O_6N_4$. Ockergelbes Pulver. Unlöslich in kaltem Wasser.

1-[3(?)-Nitro-4-oxy-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol $C_{14}H_9O_8N_5 = HO\cdot C_6H(NO_2)_2{<}\overset{N[C_6H_3(NO_2)\cdot OH]}{\underset{N}{}}{>}C\cdot CH_3$. *B.* Beim Auflösen von 1-[4-Oxy-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol in kalter rauchender Salpetersäure (M., H., *Soc.* **95**, 1046). — Gelbliches Krystallpulver (aus Eisessig). F: 252,5°.

1-[4-Methoxy-phenyl]-5.7-dinitro-6-methoxy-2-methyl-benzimidazol $C_{16}H_{14}O_6N_4 = CH_3\cdot O\cdot C_6H(NO_2)_2{<}\overset{N(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)}{\underset{N}{}}{>}C\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Silbersalz des 1-[4-Methoxy-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazols und Methyljodid (M., H., *Soc.* **93**, 1675). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 169—170°.

1-[4-Acetoxy-phenyl]-5.7-dinitro-6-acetoxy-2-methyl-benzimidazol $C_{18}H_{14}O_8N_4 = CH_3\cdot CO\cdot O\cdot C_6H(NO_2)_2{<}\overset{N(C_6H_4\cdot O\cdot CO\cdot CH_3)}{\underset{N}{}}{>}C\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1-[4-Oxy-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol mit Acetanhydrid (M., H., *Soc.* **95**, 1046). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 169,5°.

1-[2-Carboxy-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol $C_{15}H_{10}O_7N_4$ = $HO \cdot C_6H(NO_2)_2 \lessdot {N(C_6H_4 \cdot CO_2H) \atop N} \gtrdot C \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.6-Trinitro-4-acetamino-phenol (Bd. XIII, S. 533) und Anthranilsäure in siedendem Alkohol (MELDOLA, HAY, *Soc.* 95, 1041). — Ockergelbe Schuppen und Nadeln (aus Alkohol). F: 253°. — $Ag_2C_{15}H_8O_7N_4$. Hellrotes Pulver.

1-[2-Carbäthoxy-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol $C_{17}H_{14}O_7N_4$ = $HO \cdot C_6H(NO_2)_2 \lessdot {N(C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \atop N} \gtrdot C \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1-[2-Carboxy-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol mit Alkohol in Gegenwart von etwas Schwefelsäure (M., H., *Soc.* 95, 1041). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 216°.

1-[3-Carboxy-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol $C_{15}H_{10}O_7N_4$ = $HO \cdot C_6H(NO_2)_2 \lessdot {N(C_6H_4 \cdot CO_2H) \atop N} \gtrdot C \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.6-Trinitro-4-acetamino-phenol (Bd. XIII, S. 533) und 3-Amino-benzoesäure in siedendem Alkohol (M., H., *Soc.* 95, 1042). — Ockerfarbige Nadeln (aus Alkohol). F: 273°. Löslich in Eisessig, schwerer löslich in Alkohol. — $Ag_2C_{15}H_8O_7N_4$. Hellrotes Pulver.

1-[3-Carbäthoxy-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol $C_{17}H_{14}O_7N_4$ = $HO \cdot C_6H(NO_2)_2 \lessdot {N(C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \atop N} \gtrdot C \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1-[3-Carboxy-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol mit Alkohol in Gegenwart von etwas Schwefelsäure (M., H., *Soc.* 95, 1042). — Ockergelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 146°.

1-[4-Carboxy-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol $C_{15}H_{10}O_7N_4$ = $HO \cdot C_6H(NO_2)_2 \lessdot {N(C_6H_4 \cdot CO_2H) \atop N} \gtrdot C \cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3.6-Trinitro-4-acetamino-phenol (Bd. XIII, S. 533) und 4-Amino-benzoesäure in siedendem Alkohol (MELDOLA, HAY, *Soc.* 95, 1042). — Ockergelbe Schuppen (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 283—284°. Löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol. — $Ag_2C_{15}H_8O_7N_4$. Hellrotes Pulver.

1-[4-Carbäthoxy-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol $C_{17}H_{14}O_7N_4$ = $HO \cdot C_6H(NO_2)_2 \lessdot {N(C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \atop N} \gtrdot C \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1-[4-Carboxy-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol mit Alkohol in Gegenwart von etwas Schwefelsäure (M., H., *Soc.* 95, 1042). — Gelbliche Schuppen oder Nadeln (aus Alkohol). F: 242° (Zers.).

1-[4-Sulfo-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol $C_{14}H_{10}O_9N_4S$ = $HO \cdot C_6H(NO_2)_2 \lessdot {N(C_6H_4 \cdot SO_3H) \atop N} \gtrdot C \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 2.3.6-Trinitro-4-acetamino-phenol (Bd. XIII, S. 533) mit 2 Mol Sulfanilsäure in Wasser (M., H., *Soc.* 95, 1047). — Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 260°. Unlöslich in Alkohol; die alkal. Lösung ist intensiv orange.

1-[2-Oxy-5(?)-sulfo-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol $C_{14}H_{10}O_{10}N_4S$ = $HO \cdot C_6H(NO_2)_2 \lessdot {N[C_6H_3(OH) \cdot SO_3H] \atop N} \gtrdot C \cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen einer Lösung von 1-[2-Oxy-phenyl]-5.7-dinitro-6-oxy-2-methyl-benzimidazol in konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (M., H., *Soc.* 95, 1044). — Ockergelbe Schuppen (aus alkal. Lösung durch Salzsäure abgeschieden). Zersetzt sich oberhalb 300°. Schwer löslich in Wasser.

7. ***2-Oxy-5(bezw. 6)-methyl-benzimidazol*** $C_8H_8ON_2$, Formel I bezw. II, ist desmotrop mit 5-Methyl-benzimidazolon, Syst. No. 3567.

I. $CH_3 \cdot C_6H_3 \lessdot {N \atop NH} \gtrdot C \cdot OH$ II. $CH_3 \cdot C_6H_3 \lessdot {NH \atop N} \gtrdot C \cdot OH$

2-Äthoxy-5(bezw. 6)-methyl-benzimidazol $C_{10}H_{12}ON_2$ = $CH_3 \cdot C_6H_3 \lessdot {N \atop NH} \gtrdot C \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Eintragen von Kohlensäure-diäthylester-imid (Bd. III, S. 37) in eine Lösung von 4-Methyl-phenylendiamin-(1.2) und salzsaurem 4-Methyl-phenylendiamin-(1.2) in Wasser (SANDMEYER, *B.* 19, 2651). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 163°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Äther, schwer in Wasser. Löst sich in warmer Kali- oder Natronlauge und wird daraus durch Kohlensäure unverändert gefällt. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 140° 5-Methyl-benzimidazolon. — Liefert mit Säuren Salze, die in Wasser sehr leicht löslich sind.

8. ***6(bezw. 5)-Oxy-5(bezw. 6)-methyl-benzimidazol*** $C_8H_8ON_2$, Formel III bezw. IV.

III. $(CH_3)(HO)C_6H_2 \lessdot {N \atop NH} \gtrdot CH$ IV. $(CH_3)(HO)C_6H_2 \lessdot {NH \atop N} \gtrdot CH$

1-Phenyl-6-äthoxy-5-methyl-benzimidazol $C_{16}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 5-Amino-4-anilino-2-äthoxy-1-methyl-benzol mit wasserfreier Ameisensäure (JACOBSON, *A.* **287**, 149). — Krystalle (aus Ligroin). F: 102°. — $C_{16}H_{16}ON_2 + HCl$. Nadeln (aus salzsaurer Lösung).

3. Oxy-Verbindungen $C_9H_{10}ON_2$.

1. ***2-Oxy-6-methyl-3.4-dihydro-chinazolin*** $C_9H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

3-p-Tolyl-2-methylmercapto-6-methyl-3.4-dihydro-chinazolin $C_{17}H_{18}N_2S$ = $CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}CH_2\cdot N\cdot C_6H_4\cdot CH_3\\ N{=\!=}C\cdot S\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Das jodwasserstoffsaure Salz entsteht beim Erhitzen von 3-p-Tolyl-2-thion-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin (Syst. No. 3567) mit Methyljodid und Methanol im Rohr auf 130°; beim Behandeln mit alkoh. Natronlauge erhält man die freie Base (v. WALTHER, BAMBERG, *J. pr.* [2] **73**, 226). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 87°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Essigester, schwerer in verd. Alkohol. — Liefert bei der Reduktion mit Zink und verd. Schwefelsäure 3-p-Tolyl-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin (S. 110). — Hydrochlorid. Stäbchen. F: 258°. — $C_{17}H_{18}N_2S + HI$. Gelbe Stäbchen (aus 70%igem Alkohol). F: 260° (Zers.). — Sulfat. Nadeln. F: 208°. — Chloroplatinat. Krystalle. F: 222°. — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 168°.

2. ***3-Oxy-6-methyl-1.2-dihydro-chinoxalin*** $C_9H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 3-Oxo-6-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-chinoxalin, Syst. No. 3567.

3. ***2-[α-Oxy-äthyl]-benzimidazol*** $C_9H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. HINSBERG, *B.* **25**, 2416; BISTRZYCKI, PRZEWORSKI, *B.* **45** [1912], 3484. — *B.* Beim Erhitzen einer wäßr. Lösung von salzsaurem o-Phenylendiamin und Milchsäure im Rohr auf 130° (GEORGESCU, *B.* **25**, 957). — F: 177° (G.).

4. ***2¹-Oxy-2.5 (bezw. 2.6)-dimethyl-benzimidazol, 5 (bezw. 6)-Methyl-2-oxymethyl-benzimidazol*** $C_9H_{10}ON_2$, Formel I bezw. II.

I. $CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}N\\ NH\end{matrix}>C\cdot CH_2\cdot OH$ II. $CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}NH\\ N\end{matrix}>C\cdot CH_2\cdot OH$

5 (bezw. 6)-Methyl-2-phenoxymethyl-benzimidazol $C_{15}H_{14}ON_2$ = $CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}N\\ NH\end{matrix}>C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 3.4-Diamino-toluol mit Phenoxyessigsäure auf 150° (G. COHN, *J. pr.* [2] **63**, 192). — Krystalle (aus 60—70%igem Alkohol). F: 170—171°. Leicht löslich in heißem Benzol. — Pikrat. Nadeln (aus Alkohol). F: 216° bis 217°. Ziemlich leicht löslich.

5 (bezw. 6)-Methyl-2-[(2-methoxy-phenoxy)-methyl]-benzimidazol $C_{16}H_{16}O_2N_2$ = $CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}N\\ NH\end{matrix}>C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 3.4-Diamino-toluol mit 2-Methoxy-phenoxyessigsäure (C., *J. pr.* [2] **63**, 192). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 78° bis 80°. Sehr leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwer in Äther. — Pikrat. F: 179°.

5 (bezw. 6)-Methyl-2-[(2-methoxy-4-allyl-phenoxy)-methyl]-benzimidazol $C_{19}H_{20}O_2N_2$ = $CH_3\cdot C_6H_3<\begin{matrix}N\\ NH\end{matrix}>C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(O\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH{:}CH_2$. *B.* Beim Erhitzen von 3.4-Diamino-toluol mit 2-Methoxy-4-allyl-phenoxyessigsäure (C., *J. pr.* [2] **63**, 192). — Blätter (aus Äther + Petroläther). F: 71—73°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol. — Pikrat. F: 132°.

4. Oxy-Verbindungen $C_{10}H_{12}ON_2$.

1. ***3-Methyl-5-[2-oxy-phenyl]-Δ²-pyrazolin*** $C_{10}H_{12}ON_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot HC<\begin{matrix}H_2C{-\!-}C\cdot CH_3\\ NH\cdot N\end{matrix}$.

1-Phenyl-3-methyl-5-[2-oxy-phenyl]-Δ^2-pyrazolin $C_{16}H_{16}ON_2$ =

$$\begin{array}{l} \quad H_2C\text{———}C\cdot CH_3 \\ HO\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$$

B. Beim Erwärmen von 2-Oxy-benzalaceton-phenylhydrazon mit Eisessig auf dem Wasserbad (AUWERS, MÜLLER, *B.* **41**, 4231). — Würfel (aus Ligroin). F: 147—148°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol und Chloroform, mäßig in Äther und Alkohol, schwer in Ligroin. Löst sich in Alkalien. Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Eisenchlorid intensiv blauviolett.

Benzoylderivat $C_{23}H_{20}O_2N_2$ =

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\quad H_2C\text{———}C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$$

B. Beim Erwärmen von 2-Benzoyloxy-benzalaceton-phenylhydrazon mit Eisessig auf dem Wasserbad (AUWERS, MÜLLER, *B.* **41**, 4232). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 125°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig, mäßig in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin. — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge 1-Phenyl-3-methyl-5-[2-oxy-phenyl]-Δ^2-pyrazolin. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Eisenchlorid intensiv blauviolett.

2. ***2¹-Oxy-5 (bezw. 6)-methyl-2-äthyl-benzimidazol, 5 (bezw. 6)-Methyl-2-[α-oxy-äthyl]-benzimidazol*** $C_{10}H_{12}ON_2$, Formel I bezw. II. Zur Konstitution

I. $CH_3\cdot C_6H_3<^{N}_{NH}>C\cdot CH(OH)\cdot CH_3$ II. $CH_3\cdot C_6H_3<^{NH}_{N}>C\cdot CH(OH)\cdot CH_3$

vgl. HINSBERG, *B.* **25**, 2417; BISTRZYCKI, PRZEWORSKI, *B.* **45** [1912], 3484. — *B.* Beim Erhitzen einer wäßr. Lösung von salzsaurem 3.4-Diamino-toluol mit Milchsäure im Rohr auf 130° (GEORGESCU, *B.* **25**, 956). — Krystalle (aus Wasser). F: 176—177° (G.). Löslich in heißem Wasser und in Alkohol, schwer löslich in Äther.

5. Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{14}ON_2$.

1. ***3-Äthyl-5-[2-oxy-phenyl]-Δ^2-pyrazolin*** $C_{11}H_{14}ON_2$ =

$$\begin{array}{l} \qquad\quad H_2C\text{——}C\cdot C_2H_5 \\ HO\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot NH\cdot N \end{array}$$

1-Phenyl-3-äthyl-5-[2-oxy-phenyl]-Δ^2-pyrazolin $C_{17}H_{18}ON_2$ =

$$\begin{array}{l} \qquad\quad H_2C\text{———}C\cdot C_2H_5 \\ HO\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$$

B. Aus Äthyl-[2-oxy-styryl]-keton (Bd. VIII, S. 134) und Phenylhydrazin in Alkohol + Eisessig (AUWERS, VOSS, *B.* **42**, 4423). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 134°. — Wird beim Kochen mit Eisessig nicht verändert. — Gibt mit Eisenchlorid oder Natriumnitrit in konz. Schwefelsäure eine tiefviolette Färbung.

1-Phenyl-3-äthyl-5-[2-methoxy-phenyl]-Δ^2-pyrazolin $C_{18}H_{20}ON_2$ =

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad H_2C\text{———}C\cdot C_2H_5 \\ CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$$

B. Aus Äthyl-[2-methoxy-styryl]-keton (Bd. VIII, S. 134) und Phenylhydrazin in Alkohol + Eisessig (AU., V., *B.* **42**, 4425, 5507). — Gelbliche Nadeln (aus Methanol). F: 87—88°. Sehr leicht löslich in Benzol und Ligroin, leicht in Methanol und Alkohol.

2. ***5 (bezw. 6)-Oxy-2-isobutyl-benzimidazol*** $C_{11}H_{14}ON_2$, Formel III bezw. IV.

III. $HO\cdot C_6H_3<^{N}_{NH}>C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$ IV. $HO\cdot C_6H_3<^{NH}_{N}>C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$

5 (bezw. 6)-Äthoxy-2-isobutyl-benzimidazol $C_{13}H_{18}ON_2$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3<^{N}_{NH}>C\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 3.4-Diamino-phenetol mit Isovaleriansäure (G. COHN, *B.* **32**, 2243). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F: 135° bis 136°. Sehr leicht löslich in Aceton, Alkohol, Essigester und Schwefelkohlenstoff, sehr schwer in Wasser und Petroläther.

6. 3-Propyl-5-[2-oxy-phenyl]-Δ^2-pyrazolin $C_{12}H_{16}ON_2$ =

$$\begin{array}{l} \qquad\quad H_2C\text{——}C\cdot CH_2\cdot C_2H_5 \\ HO\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot NH\cdot N \end{array}$$

1-Phenyl-3-propyl-5-[2-oxy-phenyl]-Δ^2-pyrazolin $C_{18}H_{20}ON_2$ =

$$\begin{array}{l} \qquad\quad H_2C\text{———}C\cdot CH_2\cdot C_2H_5 \\ HO\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{array}$$

Zur Konstitution vgl. AUWERS, VOSS, *B.* **42**, 4424. —

B. Beim Erwärmen von Propyl-[2-oxy-styryl]-keton (Bd. VIII, S. 135) mit Phenylhydrazin in Alkohol + Eisessig auf dem Wasserbad (Harries, Busse, *B.* **29**, 376). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 119° (H., B.). Leicht löslich außer in Ligroin und Wasser; 1 g löst sich in 1 cm³ siedendem Alkohol (H., B.). — Geht beim Kochen mit Eisessig in eine bei 98—99° schmelzende Verbindung [wahrscheinlich 1-Phenyl-3-propyl-5-[2-oxy-phenyl]-pyrazol] über, die bei der Reduktion mit Natrium in siedendem Alkohol das ursprüngliche Pyrazolin zurückliefert (Au., V.). — Die farblose Lösung in konz. Schwefelsäure gibt mit Eisenchlorid oder Natriumnitrit eine blauviolette Färbung (Au., V.).

7. **6-Oxy-4-methyl-2-[(2.2.3-trimethyl-cyclopenten-(3)-yl)-methyl]-pyrimidin** $C_{14}H_{20}ON_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4-Methyl-2-[(2.2.3-trimethyl-cyclopenten-(3)-yl)-methyl]-pyrimidon-(6), Syst. No. 3567.

7. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-10}ON_2$.

1. Oxy-Verbindungen $C_8H_6ON_2$.

1. ***4-Oxy-cinnolin*** $C_8H_6ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Oxy-cinnolin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3690) auf 260° (v. Richter, *B.* **16**, 681). — Krystalle (aus Wasser). F: 225° (v. R.). Ist sublimierbar (v. R.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kochendem Wasser; löslich in Alkalilauge, Alkalicarbonat und verd. Mineralsäuren (v. R.). — Liefert beim Glühen mit Zinkstaub Ammoniak, Indol(?) und Cinnolin(?) (S. 173) (v. R.). Gibt beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid und wenig Phosphoroxychlorid 4-Chlor-cinnolin (S. 174) (Busch, Klett, *B.* **25**, 2849). — $2C_8H_6ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Prismen (v. R.).

4-Äthoxy-cinnolin $C_{10}H_{10}ON_2 = N_2C_8H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Bei gelindem Erwärmen von 4-Chlor-cinnolin mit Natriumäthylat-Lösung (Busch, Klett, *B.* **25**, 2852). — Nadeln (aus Ligroin). F: 106°. Sehr leicht löslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

2. ***1-Oxy-phthalazin*** $C_8H_6ON_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit Phthalazon, Syst. No. 3568.

1-Methoxy-phthalazin $C_9H_8ON_2 = N_2C_8H_5 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 1-Chlor-phthalazin (S. 175) mit Natriummethylat-Lösung (Gabriel, Neumann, *B.* **26**, 525; v. Rothenburg, *J. pr.* [2] **51**, 148). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin). Riecht fruchtartig (G., N.). F: 60—61° (G., N.; v. R.). Schwer löslich in Ligroin, leicht in den üblichen Lösungsmitteln (G., N.).

1-Äthoxy-phthalazin $C_{10}H_{10}ON_2 = N_2C_8H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 1-Chlor-phthalazin (S. 175) und Natriumäthylat-Lösung (v. Rothenburg, *J. pr.* [2] **51**, 149). — Prismen oder Blättchen. F: 29—31°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

3. ***2-Oxy-chinazolin*** $C_8H_6ON_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit Chinazolon-(2), Syst. No. 3568.

2-Methoxy-chinazolin $C_9H_8ON_2 = N_2C_8H_5 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Chlorchinazolin (S. 176) mit Natriummethylat-Lösung (Bogert, May, *Am. Soc.* **31**, 512). — Nadeln. Riecht angenehm. F: 55—56°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr entsteht Chinazolon-(2).

2-Äthoxy-chinazolin $C_{10}H_{10}ON_2 = N_2C_8H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 2-Chlorchinazolin mit Natriumäthylat-Lösung (Bogert, May, *Am. Soc.* **31**, 512). — Würfel. Ist mit Wasserdampf flüchtig.

2-Mercapto-chinazolin $C_8H_6N_2S$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit Chinazolthion-(2), Syst. No. 3568.

4. ***4-Oxy-chinazolin*** $C_8H_6ON_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit Chinazolon-(4), Syst. No. 3568.

4-Methoxy-chinazolin $C_9H_8ON_2 = N_2C_8H_5 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 4-Chlor-chinazolin (S. 176) mit Natriummethylat-Lösung (Bogert, May, *Am. Soc.* **31**, 509). — Krystalle. Riecht sehr angenehm. F: 35,4°. Ist mit Wasserdampf flüchtig.

4-Äthoxy-chinazolin $C_{10}H_{10}ON_2 = N_2C_8H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von 4-Chlor-chinazolin (S. 176) mit Natriumäthylat-Lösung (BOGERT, MAY, *Am. Soc.* **31**, 510). — Krystalle. Riecht angenehm ätherisch. F: 42—44°.

4-Propyloxy-chinazolin $C_{11}H_{12}ON_2 = N_2C_8H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 4-Chlor-chinazolin und Natriumpropylat in Alkohol (BOGERT, MAY, *Am. Soc.* **31**, 510). — Öl. Kp: 257° bis 260°.

4-Butyloxy-chinazolin $C_{12}H_{14}ON_2 = N_2C_8H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (BOGERT, MAY, *Am. Soc.* **31**, 510). — Öl. Kp: 263—265°.

5. ***2-Oxy-chinoxalin*** $C_8H_6ON_2$, Formel I, ist desmotrop mit Chinoxalon, Syst. No. 3568.

I. [Chinoxalin-Ring mit ·OH in 2-Stellung] II. [Chinoxalin-Ring mit HO· in 6-Stellung]

6. ***6-Oxy-chinoxalin*** $C_8H_6ON_2$, Formel II. *B.* Aus 3.4-Diamino-phenol (Bd. XIII, S. 564) und Glyoxal-natriumdisulfit in essigsaurer Lösung (AUTENRIETH, HINSBERG, *B.* **25**, 494). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 245°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Benzol, leichter in Alkohol, Äther und heißem Wasser. Die wäßr. Lösung ist gelb.

6-Methoxy-chinoxalin $C_9H_8ON_2 = N_2C_8H_5 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Aus (nicht beschriebenem) salzsaurem 3.4-Diamino-anisol und der Bariumdisulfitverbindung des Glyoxals in Gegenwart von frisch gefälltem Bariumcarbonat in Wasser (KOERNER, *Atti della R. Accad. dei Lincei, Transunti* [3] **8**, 221; *B.* **17** Ref., 573). Aus 6-Methoxy-chinoxalin-dicarbonsäure-(2.3) (Syst. No. 3692) bei der trocknen Destillation im Vakuum oder beim Erhitzen für sich oder mit Eisessig oder mit Alkali (Höchster Farbw., D. R. P. 38322; *Frdl.* **1**, 221). — Nadeln (aus Wasser). Riecht angenehm aromatisch (K.). F: 57,5° (K.), 58° (H. F.). Sublimiert bei gewöhnlicher Temperatur (K.).

6-Äthoxy-chinoxalin $C_{10}H_{10}ON_2 = N_2C_8H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Aus 3.4-Diamino-phenetol (Bd. XIII, S. 564) und einem geringen Überschuß von Glyoxal-natriumdisulfit (AUTENRIETH, HINSBERG, *B.* **25**, 492). — Nadeln (aus Wasser). Riecht anisähnlich. F: 81°. Ist mit Wasserdampf flüchtig und nahezu unzersetzt sublimierbar. Leicht löslich in Alkohol, Äther und siedendem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Wasser. — Bei längerem Kochen mit Zinn und konz. Salzsäure entstehen 3.4-Diamino-phenetol und harzartige Produkte. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe, die auf Zusatz von Wasser in Gelb übergeht.

2. Oxy-Verbindungen $C_9H_8ON_2$.

1. ***5(bezw. 3)-Oxy-3(bezw. 5)-phenyl-pyrazol*** $C_9H_8ON_2 = \begin{matrix} HC\text{———}C \cdot C_6H_5 \\ HO \cdot C \cdot NH \cdot N \end{matrix}$ bezw. $\begin{matrix} HC\text{==}C \cdot C_6H_5 \\ HO \cdot C{:}N \cdot NH \end{matrix}$ ist desmotrop mit 3(bezw. 5)-Phenyl-pyrazolon-(5 bezw. 3), Syst. No. 3568.

5-Oxy-1.2-dimethyl-3-phenyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{11}H_{14}O_2N_2 = \begin{matrix} HC\text{————}C \cdot C_6H_5 \\ HO \cdot C \cdot N(CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot OH \end{matrix}$ bezw. desmotrope Form. Vgl. die Salze des Isoantipyrins, Syst. No. 3568.

1-Methyl-5-methylmercapto-3-phenyl-pyrazol, Isopseudothiopyrin, Pseudoisothiopyrin $C_{11}H_{12}N_2S = \begin{matrix} HC\text{————}C \cdot C_6H_5 \\ CH_3 \cdot S \cdot C \cdot N(CH_3) \cdot N \end{matrix}$. *B.* Bei der Destillation von Isopseudothiopyrin-jodmethylat (s. u.) unter vermindertem Druck (MICHAELIS, DORN, *A.* **352**, 190). — Farblose, leicht gelb werdende Flüssigkeit. Kp_{10}: 184°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Gibt mit salpetriger Säure 4-Nitroso-isopseudothiopyrin (S. 389). Beim Erhitzen mit Methyljodid auf 100° bildet sich die Ausgangsverbindung zurück. — $C_{11}H_{12}N_2S + HCl + H_2O$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). Schmilzt wasserhaltig bei 106°, wasserfrei bei 158°. Wird durch Wasser hydrolysiert. — $C_{11}H_{12}N_2S + HI + H_2O$. F: 174° (Braunfärbung). — $2C_{11}H_{12}N_2S + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Gelbe, leicht zersetzliche Krystalle (aus Alkohol). F: 204° (Zers.).

1.2-Dimethyl-5-methylmercapto-3-phenyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{12}H_{16}ON_2S = \begin{matrix} HC\text{————}C \cdot C_6H_5 \\ CH_3 \cdot S \cdot C \cdot N(CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot OH \end{matrix}$ bezw. desmotrope Form. — Jodid, Isothiopyrin-pseudojodmethylat, Isopseudothiopyrin-jodmethylat $C_{12}H_{15}SN_2 \cdot I + H_2O$. *B.* Beim Kochen

von Isothiopyrin (Syst. No. 3568) mit Methyljodid in Alkohol (MICHAELIS, DORN, *A.* **352**, 189). Beim Erhitzen von Isopseudothiopyrin (S. 387) mit Methyljodid auf 100° (M., D., *A.* **352**, 191). — Nadeln (aus Wasser). F: 102,5°; zersetzt sich bei 148°; leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer in kaltem Wasser. Spaltet bei der Vakuumdestillation Methyljodid ab unter Bildung von Isopseudothiopyrin.

5-Methylmercapto-1.3-diphenyl-pyrazol $C_{16}H_{14}N_2S$ = HC——$C\cdot C_6H_5$ / $CH_3\cdot S\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. Farbloses Öl. Kp_{11}: 225° (MICHAELIS, WILLERT, *A.* **358**, 174). Färbt sich beim Aufbewahren gelb. — $C_{16}H_{14}N_2S + HCl + 2H_2O$. Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 80°. Wird durch Wasser hydrolysiert.

1-[3-Nitro-phenyl]-5-methylmercapto-3-phenyl-pyrazol $C_{16}H_{13}O_2N_3S$ = HC——$C\cdot C_6H_5$ / $CH_3\cdot S\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-1-[3-nitro-phenyl]-5-methylmercapto-3-phenyl-pyrazoliumjodid (s. u.) unter vermindertem Druck (MICHAELIS, WILLERT, *A.* **358**, 181). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 106°.

5-Methylsulfon-1.3-diphenyl-pyrazol $C_{16}H_{14}O_2N_2S$ = HC——$C\cdot C_6H_5$ / $CH_3\cdot SO_2\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Bei der Oxydation von 5-Methylmercapto-1.3-diphenyl-pyrazol (s. o.) mit Permanganat in Eisessig (MICHAELIS, WILLERT, *A.* **358**, 175). — Nadeln. F: 162°.

1-[3-Nitro-phenyl]-5-methylsulfon-3-phenyl-pyrazol $C_{16}H_{13}O_4N_3S$ = HC——$C\cdot C_6H_5$ / $CH_3\cdot SO_2\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N$. Nadeln (aus Essigsäure). F: 148° (MICHAELIS, WILLERT, *A.* **358**, 182). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

3-Methylmercapto-1.5-diphenyl-pyrazol $C_{16}H_{14}N_2S$ = $HC{=}C\cdot C_6H_5$ / $CH_3\cdot S\cdot C:N\cdot N\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Destillation von 2-Methyl-1.5-diphenyl-pyrazolthion-(3) (Syst. No. 3568) oder von 2-Methyl-3-methylmercapto-1.5-diphenyl-pyrazoliumjodid (s. u.) im Vakuum (MICHAELIS, WILLERT, *A.* **358**, 165). — Gelbliche Tafeln (aus Alkohol). F: 62°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln und konz. Salzsäure. — Liefert beim Einleiten von nitrosen Gasen in die Eisessig-Lösung 4-Nitroso-3-methylmercapto-1.5-diphenyl-pyrazol (S. 389).

3-Methylsulfon-1.5-diphenyl-pyrazol $C_{16}H_{14}O_2N_2S$ = $HC{=}C\cdot C_6H_5$ / $CH_3\cdot SO_2\cdot C:N\cdot N\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Oxydation der vorhergehenden Verbindung mit Permanganat in Eisessig (MICHAELIS, WILLERT, *A.* **358**, 166). — Nadeln (aus Alkohol). F: 121°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in heißem Wasser.

2-Methyl-5-methylmercapto-1.3-diphenyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{17}H_{18}ON_2S$ = HC——$C\cdot C_6H_5$ / $CH_3\cdot S\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N(CH_3)\cdot OH$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{17}H_{17}SN_2\cdot I$. *B.* Aus 2-Methyl-1.3-diphenyl-pyrazolthion-(5) und Methyljodid (MICHAELIS, WILLERT, *A.* **358**, 174). Nadeln (aus Wasser). F: 185°.

2-Methyl-1-[3-nitro-phenyl]-5-methylmercapto-3-phenyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{17}H_{17}O_3N_3S$ = HC——$C\cdot C_6H_5$ / $CH_3\cdot S\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot NO_2)\cdot N(CH_3)\cdot OH$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{17}H_{16}O_2SN_3\cdot I$. Gelbe Nadeln. F: 202° (MICHAELIS, WILLERT, *A.* **358**, 181). Schwer löslich in Wasser.

2-Methyl-3-methylmercapto-1.5-diphenyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{17}H_{18}ON_2S$ = $HC{=}C\cdot C_6H_5$ / $CH_3\cdot S\cdot C:N(CH_3)(OH)\cdot N\cdot C_6H_5$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{17}H_{17}SN_2\cdot I$. Nadeln (aus Wasser). F: 213° (Zers.) (MICHAELIS, WILLERT, *A.* **358**, 164).

2-Methyl-1-[3-nitro-phenyl]-3-methylmercapto-5-phenyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{17}H_{17}O_3N_3S$ = $HC{=}C\cdot C_6H_5$ / $CH_3\cdot S\cdot C:N(CH_3)(OH)\cdot N\cdot C_6H_4\cdot NO_2$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{17}H_{16}O_2SN_3\cdot I$. *B.* Aus 2-Methyl-1-[3-nitro-phenyl]-5-phenyl-pyrazolthion-(3) (Syst. No. 3568) und Methyljodid (MICHAELIS, WILLERT, *A.* **358**, 169). Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 172° (Zers.).

2-Methyl-5-äthylmercapto-1.3-diphenyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{18}H_{20}ON_2S$ = $\begin{array}{l}HC\text{———}C\cdot C_6H_5\\ C_2H_5\cdot S\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}(CH_3)\cdot OH\end{array}$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{18}H_{19}SN_2\cdot I$. Nadeln. F: 167° (MICHAELIS, WILLERT, *A*. **358**, 174).

2-Methyl-3-äthylmercapto-1.5-diphenyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{18}H_{20}ON_2S$ = $\begin{array}{l}HC\text{===}C\cdot C_6H_5\\ C_2H_5\cdot S\cdot C{:}N(CH_3)(OH)\cdot N\cdot C_6H_5\end{array}$ bezw. desmotrope Form. — Jodid $C_{18}H_{19}SN_2\cdot I$. Krystalle. F: 188° (MICHAELIS, WILLERT, *A*. **358**, 164).

1-Methyl-4-nitroso-5-methylmercapto-3-phenyl-pyrazol, 4-Nitroso-isopseudothiopyrin $C_{11}H_{11}ON_3S$ = $\begin{array}{l}ON\cdot C\text{———}C\cdot C_6H_5\\ CH_3\cdot S\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(CH_3)\cdot \overset{\|}{N}\end{array}$. *B*. Beim Einleiten von nitrosen Gasen in die alkoh. Lösung von Isopseudothiopyrin (S. 387) (MICHAELIS, DORN, *A*. **352**, 192). — Grüne Nadeln (aus Alkohol). F: 137°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Wasser, Äther und Benzol.

4-Nitroso-3-methylmercapto-1.5-diphenyl-pyrazol $C_{16}H_{13}ON_3S$ = $\begin{array}{l}ON\cdot C\text{==}C\cdot C_6H_5\\ CH_3\cdot S\cdot C{:}N\cdot N\cdot C_6H_5\end{array}$. *B*. Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine Eisessig-Lösung von 3-Methylmercapto-1.5-diphenyl-pyrazol (S. 388) (MICHAELIS, WILLERT, *A*. **358**, 166). — Grüne Blättchen (aus Alkohol). F: 148° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Äther.

1-Methyl-5-methylselen-3-phenyl-pyrazol, Isopseudoselenopyrin $C_{11}H_{12}N_2Se$ = $\begin{array}{l}HC\text{———}C\cdot C_6H_5\\ CH_3\cdot Se\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(CH_3)\cdot \overset{\|}{N}\end{array}$. *B*. Bei der Destillation von Isopseudoselenopyrin-jodmethylat (s. u.) unter vermindertem Druck (MICHAELIS, VON DER HAGEN, *A*. **352**, 196). — Hellgelbe Flüssigkeit. Kp_{15}: 196—197°. Löslich in mäßig konzentrierten Säuren. — Liefert mit Chlor ein Dichlorid (gelbgrünes Pulver; F: 161°), mit Brom ein Dibromid (F: 177°), das beim Kochen mit Soda-Lösung 4-Brom-isopseudoselenopyrin (s. u.) gibt. Beim Einleiten von nitrosen Gasen in die salzsaure Lösung von Isopseudoselenopyrin entsteht 4-Nitroso-isopseudoselenopyrin (s. u.). — $C_{11}H_{12}N_2Se + HCl$. Nadeln. F: 106°. — $2C_{11}H_{12}N_2Se + 2HCl + PtCl_4$. Rotbrauner Niederschlag. Ist bei 300° noch nicht geschmolzen.

1.2-Dimethyl-5-methylselen-3-phenyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{12}H_{16}ON_2Se$ = $\begin{array}{l}HC\text{———}C\cdot C_6H_5\\ CH_3\cdot Se\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(CH_3)\cdot \overset{\|}{N}(CH_3)\cdot OH\end{array}$ bezw. desmotrope Form. — Jodid, Isoselenopyrin-pseudojodmethylat, Isopseudoselenopyrin-jodmethylat $C_{12}H_{15}SeN_2\cdot I + 8H_2O$. *B*. Beim Erwärmen von Isoselenopyrin (Syst. No. 3568) mit Methyljodid in Alkohol (MICHAELIS, VON DER HAGEN, *A*. **352**, 195). Krystalle. F: 152°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Zerfällt bei der Destillation unter vermindertem Druck in Isopseudoselenopyrin (s. o.) und Methyljodid.

1-Methyl-2-äthyl-5-methylselen-3-phenyl-pyrazoliumhydroxyd $C_{13}H_{18}ON_2Se$ = $\begin{array}{l}HC\text{———}C\cdot C_6H_5\\ CH_3\cdot Se\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(CH_3)\cdot \overset{\|}{N}(C_2H_5)\cdot OH\end{array}$ bezw. desmotrope Form. — Jodid, Isoselenopyrin-pseudojodäthylat, Isopseudoselenopyrin-jodäthylat $C_{13}H_{17}SeN_2\cdot I$. Krystalle (aus Benzol). F: 118° (MICHAELIS, VON DER HAGEN, *A*. **352**, 195).

1-Methyl-4-brom-5-methylselen-3-phenyl-pyrazol, 4-Brom-isopseudoselenopyrin $C_{11}H_{11}N_2BrSe$ = $\begin{array}{l}BrC\text{———}C\cdot C_6H_5\\ CH_3\cdot Se\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(CH_3)\cdot \overset{\|}{N}\end{array}$. *B*. Beim Kochen des Dibromids von Isopseudoselenopyrin (s. o.) mit Soda-Lösung (MICHAELIS, VON DER HAGEN, *A*. **352**, 197). — Krystalle (aus Ligroin). F: 129°.

1-Methyl-4-nitroso-5-methylselen-3-phenyl-pyrazol, 4-Nitroso-isopseudoselenopyrin $C_{11}H_{11}ON_3Se$ = $\begin{array}{l}ON\cdot C\text{———}C\cdot C_6H_5\\ CH_3\cdot Se\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(CH_3)\cdot \overset{\|}{N}\end{array}$. *B*. Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine salzsaure Lösung von Isopseudoselenopyrin (s. o.) (MICHAELIS, VON DER HAGEN, *A*. **352**, 197). — Grüne Nadeln (aus Essigester). F: 136°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Essigester.

2. ***4-Oxy-1-methyl-phthalazin*** $C_9H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 1-Methyl-phthalazon-(4), Syst. No. 3568.

4-Äthoxy-1-methyl-phthalazin $C_{11}H_{12}ON_2 = N_2C_8H_4(CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-1-methyl-phthalazin (S. 183) mit Natriumäthylat-Lösung (GABRIEL, NEUMANN, *B.* **26**, 709). — Nadeln (aus Ligroin). F: 56—57°. Leicht löslich in Wasser und den üblichen Lösungsmitteln; leicht löslich in Säuren. Gibt in salzsaurer Lösung mit Kaliumdichromat, Platinchlorid, Kaliumferrocyanid und Pikrinsäure krystallinische Fällungen.

3. ***4-Oxy-2-methyl-chinazolin*** $C_9H_8ON_2$, Formel I, ist desmotrop mit 2-Methyl-chinazolon-(4), Syst. No. 3568.

Bz.Bz.Bz - Trichlor - 4 - methoxy - 2 - methyl - chinazolin $C_{10}H_7ON_2Cl_3$, Formel II ($R = CH_3$). *B.* Beim Erhitzen von 4.Bz.Bz.Bz-Tetrachlor-2-methyl-chinazolin (S. 184) mit Natriummethylat-Lösung auf 110° (BOGERT, MAY, *Am. Soc.* **31**, 511). — Nadeln. F: 87° bis 88°. Ist mit Wasserdampf flüchtig. — Beim Erwärmen mit konz. Salzsäure entsteht Bz.Bz.Bz-Trichlor-2-methyl-chinazolon-(4).

Bz.Bz.Bz - Trichlor - 4 - äthoxy - 2 - methyl - chinazolin $C_{11}H_9ON_2Cl_3$, Formel II ($R = C_2H_5$). *B.* Neben Bz.Bz.Bz-Trichlor-2-methyl-chinazolon-(4) (Syst. No. 3568) beim Erwärmen von 4.Bz.Bz.Bz-Tetrachlor-2-methyl-chinazolin (S. 184) mit alkoh. Kalilauge (DEHOFF, *J. pr.* [2] **42**, 353). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 75—76° (D.; BOGERT, MAY, *Am. Soc.* **31**, 511). — Wird durch alkoh. Kalilauge (D.) oder starke Salzsäure (B., M.) leicht in Bz.Bz.Bz-Trichlor-2-methyl-chinazolon-(4) übergeführt.

5 - Nitro - 4 - äthoxy - 2 - methyl - chinazolin $C_{11}H_{11}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei gelindem Kochen von 5-Nitro-2-methyl-chinazolon-(4) (Syst. No. 3568) mit Äthyljodid und alkoh. Alkalilauge (BOGERT, SEIL, *Am. Soc.* **29**, 535). — Krystalle (aus Alkohol). F: 161° (korr.).

7-Nitro-4-äthoxy-2-methyl-chinazolin $C_{11}H_{11}O_3N_3$, Formel III ($R = C_2H_5$). *B.* Aus 7-Nitro-2-methyl-chinazolon-(4) (Syst. No. 3568) analog der vorhergehenden Verbindung (BOGERT, SEIL, *Am. Soc.* **29**, 536). — Krystalle (aus Alkohol). F: 105—106° (korr.).

7-Nitro-4-isoamyloxy-2-methyl-chinazolin $C_{14}H_{17}O_3N_3$, Formel III ($R = C_5H_{11}$). *B.* Beim gelinden Kochen von 7-Nitro-2-methyl-chinazolon-(4) mit Isoamyljodid in alkoh. Alkalilauge (BOGERT, SEIL, *Am. Soc.* **29**, 536). — Platten. F: 104° (korr.).

6.8-Dibrom-4-äthylmercapto-2-methyl-chinazolin $C_{11}H_{10}N_2Br_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 6.8-Dibrom-2-methyl-chinazolthion-(4) mit Äthyljodid und alkoh. Natronlauge im Rohr auf 100—104° (BOGERT, HAND, *Am. Soc.* **25**, 947). — Gelbe Nadeln. Zersetzt sich von 305° ab, ist bei 360° noch nicht völlig geschmolzen.

4. ***3-Oxy-6-methyl-chinoxalin*** $C_9H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 6-Methyl-chinoxalon-(3), Syst. No. 3568.

3-Methoxy-6-methyl-chinoxalin $C_{10}H_{10}ON_2 = N_2C_8H_4(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. Zur Konstitution vgl. HINSBERG, *A.* **248**, 77. — *B.* Beim Erhitzen von 3-Chlor-6-methyl-chinoxalin (S. 184) mit Natriummethylat-Lösung (LEUCKART, HERMANN, *B.* **20**, 30). — F: 71° (L., HE.).

3-Äthoxy-6-methyl-chinoxalin $C_{11}H_{12}ON_2 = N_2C_8H_4(CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (LEUCKART, HERMANN, *B.* **20**, 30). — Nadeln. F: 67°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin; löslich in konz. Säuren.

5. ***3-[5-Oxy-pyrryl-(2)]-pyridin, 5-Oxy-2-β-pyridyl-pyrrol*** $C_9H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel.

Bis-[1-methyl-5-β-pyridyl-pyrryl-(2?)]-sulfid, „Thionicotyrin" $C_{20}H_{18}N_4S = \left[\begin{array}{c} HC\text{———}CH \\ NC_5H_4\cdot C\cdot N(CH_3)\cdot C- \end{array}\right]_2 S$ (?). *B.* Beim Erhitzen von 5 Tln. Nicotin (S. 112) mit 1 Tl. Schwefel auf 160—170° (CAHOURS, ÉTARD, *C. r.* **88**, 1000; *Bl.* [2] **34**, 449). — Schwefelgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 155° (C., É., *C. r.* **88**, 1001; *Bl.* [2] **34**, 450). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und Benzol, sehr schwer in Äther, unlöslich in Wasser; leicht löslich in Salzsäure mit gelber Farbe (C., É., *C. r.* **88**, 1001; *Bl.* [2] **34**, 450).

Reagiert gegen Lackmus neutral (C., É., *C. r.* **88**, 1001; *Bl.* [2] **34**, 451). — Zersetzt sich bei der Destillation unter Abscheidung von Kohle und Entwicklung von Schwefelwasserstoff (C., É., *C. r.* **88**, 1001; *Bl.* [2] **34**, 451). Bei der Oxydation mit siedender verdünnter Salpetersäure entstehen Nicotinsäure und Schwefelsäure (C., É., *C. r.* **90**, 276; *Bl.* [2] **34**, 455). Liefert bei der trocknen Destillation über Silber oder Quecksilber oder besser über Kupfer Nicotyrin (S. 185) (C., É., *C. r.* **90**, 277; *Bl.* [2] **34**, 452). — Salze: C., É., *C. r.* **88**, 1001; *Bl.* [2] **34**, 451. — $C_{20}H_{18}N_4S + 2HCl$. Nadeln. — $C_{20}H_{18}N_4S + HCl + 2HgCl_2$. Mikrokrystalline Nadeln. — $C_{20}H_{18}N_4S + 2HCl + PtCl_4$. Gelber, amorpher Niederschlag.

3. Oxy-Verbindungen $C_{10}H_{10}ON_2$.

1. ***4-Oxy-3-methyl-5-phenyl-pyrazol*** $C_{10}H_{10}ON_2$ = $\begin{matrix} HO\cdot C & \text{———} & C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot C\cdot NH\cdot N \end{matrix}$ bezw. desmotrope Formen. *B.* Aus 1 Mol Methylphenyltriketon und 2 Mol Hydrazinhydrat in Wasser unter Eiskühlung (SACHS, RÖHMER, *B.* **35**, 3318). — Nadeln (aus Wasser). F: 188°. Leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol, Äther und Wasser, schwer löslich in Chloroform.

Bis-[3-methyl-1.5-diphenyl-pyrazolyl-(4)]-disulfid $C_{32}H_{26}N_4S_2$ = $\left[\begin{matrix} -S\cdot C & \text{———} & C\cdot CH_3 \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N \end{matrix}\right]_2$. *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol Dithio-bis-benzoylaceton (Bd. VIII, S. 292) mit 2 Mol Phenylhydrazin in 80%iger Essigsäure auf dem Wasserbad (VAILLANT, *Bl.* [3] **23**, 37). — Gelbes Krystallpulver (aus Alkohol-Äther). F: 162°.

2. ***4-Oxy-1-äthyl-phthalazin*** $C_{10}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 1-Äthyl-phthalazon-(4), Syst. No. 3568.

OH, N, N, C_2H_5

4-Methoxy-1-äthyl-phthalazin $C_{11}H_{12}ON_2 = N_2C_8H_4(C_2H_5)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Chlor-1-äthyl-phthalazin (S. 190) mit Natriummethylat-Lösung (DAUBE, *B.* **38**, 208). — Krystalle (aus Ligroin oder verd. Alkohol). F: 49°.

4-Äthoxy-1-äthyl-phthalazin $C_{12}H_{14}ON_2 = N_2C_8H_4(C_2H_5)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (DAUBE, *B.* **38**, 209). — Krystalle (aus Ligroin oder verd. Alkohol). F: 53°.

4-Phenoxy-1-äthyl-phthalazin $C_{16}H_{14}ON_2 = N_2C_8H_4(C_2H_5)\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Chlor-1-äthyl-phthalazin mit Natriumphenolat in Alkohol (DAUBE, *B.* **38**, 209). — Tafeln (aus Ligroin oder verd. Alkohol). F: 89°.

3. ***4-Oxy-2-äthyl-chinazolin*** $C_{10}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Äthyl-chinazolon-(4), Syst. No. 3568.

OH, N, N, C_2H_5

5-Nitro-4-äthoxy-2-äthyl-chinazolin $C_{12}H_{13}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 5-Nitro-2-äthyl-chinazolon-(4) mit überschüssigem Äthyljodid in alkoh. Alkalilauge (BOGERT, SEIL, *Am. Soc.* **29**, 536). — Krystalle. F: 148—149°. Geht bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol in 5-Nitro-2.3-diäthyl-chinazolon-(4) über.

O_2N, $O\cdot C_2H_5$, N, N, C_2H_5

4. Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{12}ON_2$.

1. ***4.5-Dimethyl-2-[2-oxy-phenyl]-imidazol*** $C_{11}H_{12}ON_2$ = $\begin{matrix} CH_3\cdot C\text{—}N \\ CH_3\cdot C\cdot NH \end{matrix}\!\!>\!C\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen von Salicylaldehyd mit Diacetyl und alkoh. Ammoniak auf dem Wasserbad (WADSWORTH, *Soc.* **57**, 10). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 218°. Die alkoh. Lösung fluoresciert blau. — $2C_{11}H_{12}ON_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln.

2. ***1-[β-Oxy-propyl]-phthalazin*** $C_{11}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

N, N, $CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_3$

1-[γ.γ.γ-Trichlor-β-oxy-propyl]-phthalazin $C_{11}H_9ON_2Cl_3$ = $N_2C_8H_5\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CCl_3$. *B.* Beim Erwärmen von 1-Methyl-phthalazin (S. 183) mit Chloral auf ca. 60° (GABRIEL, ESCHENBACH, *B.* **30**, 3034). — Prismen (aus Alkohol). F: 180° (Zers.). — Liefert bei Einw. von siedender methylalkoholischer Kalilauge β-[Phthalazyl-(1)]-acrylsäure (Syst. No. 3648).

3. ***8-Oxy-2.3.5-trimethyl-chinoxalin*** $C_{11}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

8-Methoxy-2.3.5-trimethyl-chinoxalin $C_{12}H_{14}ON_2 = N_2C_8H_2(CH_3)_3\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Bei der Kondensation von 2.3-Diamino-p-kresol-methyläther (Bd. XIII, S. 611) mit Diacetyl in Alkohol (KAUFLER, WENZEL, *B.* **34**, 2240). — Nadeln mit Krystallalkohol (aus verd. Alkohol). F: 125°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

4. ***4'-Oxy-5'.6'.7'.8'-tetrahydro-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]*** [1]**,** ***6(bezw. 5)-Oxy-4.5(bezw. 6.7)-tetramethylen-benzimidazol*** $C_{11}H_{12}ON_2$, Formel I bezw. II.

1-Phenyl-6-äthoxy-4.5-tetramethylen-benzimidazol $C_{19}H_{20}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Kochen von 4-Amino-3-anilino-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(1)-äthyläther (Bd. XIII, S. 663) mit der 10-fachen Menge wasserfreier Ameisensäure (JACOBSON, TURNBULL, *B.* **31**, 902). — Blättchen (aus Alkohol). F: 139°. Leicht löslich in Äther, Ligroin und Benzol. — Hydrochlorid. Nadeln. Löslich in viel Wasser. — Nitrat. Krystallinischer Niederschlag.

5. Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{14}ON_2$.

1. ***3(bezw. 5)-[α-Oxy-isopropyl]-4-phenyl-pyrazol*** $C_{12}H_{14}ON_2$ = $C_6H_5\cdot C$——$C\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$ / $HC\cdot NH\cdot N$ bezw. $C_6H_5\cdot C$=$C\cdot C(CH_3)_2\cdot OH$ / $HC{:}N\cdot NH$. *B.* Neben 4-Phenyl-pyrazol-carbonsäure-(3 bezw. 5) (Syst. No. 3647) bei der Oxydation von 3(bezw. 5)-Isopropyl-4-phenyl-pyrazol (S. 195) mit Permanganat in Wasser unter Einleiten von Kohlendioxyd (KNORR, *B.* **28**, 700). — Krystalle (aus Wasser). F: 129—130°.

2. ***4-Oxy-1-isobutyl-phthalazin*** $C_{12}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 1-Isobutyl-phthalazon-(4), Syst. No. 3568.

4-Äthoxy-1-isobutyl-phthalazin $C_{14}H_{18}ON_2 = N_2C_8H_4(C_4H_9)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-1-isobutyl-phthalazin (S. 196) mit Natriumäthylat-Lösung (WÖLBLING, *B.* **38**, 3926). — Nach Hyazinthen riechendes Öl. Leicht löslich in Mineralsäuren. — $2C_{14}H_{18}ON_2+H_2SO_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 109°.

4-Phenoxy-1-isobutyl-phthalazin $C_{18}H_{18}ON_2 = N_2C_8H_4(C_4H_9)\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Chlor-1-isobutyl-phthalazin mit Natriumphenolat auf 100° (WÖLBLING, *B.* **38**, 3926). — Nadeln (aus Alkohol). F: 108°.

3. ***6-Oxy-2'-methyl-1'.2'.5'.6'-tetrahydro-[pyridino-3'.4':2.3-indol]*** [1]**,** ***Dihydroharmalol, Tetrahydroharmol*** $C_{12}H_{14}ON_2$, Formel III.

Dihydroharmalol-methyläther, Tetrahydroharmol-methyläther, Dihydroharmalin, Tetrahydroharmin $C_{13}H_{16}ON_2$, Formel IV (R = H). Zur Konstitution vgl. PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **115** [1919], 938; KERMACK, P., R., *Soc.* **119** [1921], 1612; **121** [1922], 1872. — *B.* Bei der Reduktion von Harmin (S. 400) mit Natrium und Alkohol (O. FISCHER, *B.* **22**, 637). Bei der Reduktion von Harmalin (S. 396) mit Natrium und Alkohol oder mit Zinkstaub und Salzsäure (F., *B.* **22**, 638) oder besser mit Natrium und siedendem Amylalkohol (F., *B.* **30**, 2484). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 199° (F., *B.* **22**, 637). — Gibt in verd. Schwefelsäure mit Natriumnitrit eine Nitrosoverbindung (F., *B.* **22**, 637). — Die Lösungen zeigen schwach bläulichgrüne Fluorescenz, die durch Zusatz von Eisenchlorid oder Silbernitrat verstärkt wird (F., *B.* **22**, 637). Färbt sich mit konz. Schwefelsäure grünlichgelb, beim Erhitzen schmutzig braun. Die kochende salzsaure Lösung färbt einen Fichtenspan grün (F., *B.* **30**, 2485).

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

N(Py)-Acetyl-dihydroharmalin $C_{15}H_{16}O_2N_2$, Formel IV (S. 392) (R = CO·CH_3). Zur Konstitution vgl. NISHIKAWA, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* 125 [1924], 658. — *B.* Bei gelindem Erwärmen von Dihydroharmalin (S. 392) mit der 10—12-fachen Menge Essigsäureanhydrid (O. FISCHER, *B.* 30, 2485). — Nadeln (aus Alkohol + etwas Benzol). F: 239° (F.). Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol; die alkoh. Lösung wird von konz. Schwefelsäure intensiv grün gefärbt (F.).

N(Py)-Benzoyl-dihydroharmalin $C_{20}H_{20}O_2N_2$, Formel IV (S. 392) (R = CO·C_6H_5). *B.* Beim Schütteln von Dihydroharmalin (S. 392) mit Benzoylchlorid und Alkalilauge (O. FISCHER, *B.* 30, 2485). — Krystalle (aus Methanol). F: 158—159°. Färbt sich in alkoh. Lösung mit konz. Schwefelsäure grün.

N(Py)-Nitroso-dihydroharmalin $C_{13}H_{15}O_2N_3$, Formel IV (S. 392) (R = NO). *B.* Aus Dihydroharmalin und Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure (O. FISCHER, *B.* 22, 637). — Hellgelb.

Tetrabrom-dihydroharmalin $C_{13}H_{12}ON_2Br_4$. Über eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei Dibromharmin (?), S. 401.

8. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}ON_2$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{10}H_8ON_2$.

1. ***6-Oxy-3-phenyl-pyridazin*** $C_{10}H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 3-Phenyl-pyridazon-(6), Syst. No. 3569.

[Formel: HO·(Pyridazinring, N N)·C_6H_5]

6-Methoxy-3-phenyl-pyridazin $C_{11}H_{10}ON_2 = N_2C_4H_2(C_6H_5)·O·CH_3$. *B.* Aus 6-Chlor-3-phenyl-pyridazin durch Kochen mit Natriummethylat-Lösung (GABRIEL, COLMAN, *B.* 32, 400). — Nadeln. F: 116—117°. Leicht löslich in Alkohol. Unlöslich in verd. Salzsäure.

2. ***3-[4-Oxy-phenyl]-pyridazin*** $C_{10}H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Chlor-3-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-pyridazin (POPPENBERG, *B.* 34, 3261) oder aus 6-Chlor-3-[3-brom-4-äthoxy-phenyl]-pyridazin (GABRIEL, COLMAN, *B.* 32, 407) durch längeres Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor. — Nadeln (aus schwefligsaurer Lösung durch Fällen mit Ammoniak). F: 227° (P.). Unlöslich in Benzol, sehr schwer löslich in Äther, schwer in siedendem Wasser, löslich in heißem Essigester, leicht löslich in Alkohol (G., C.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung Pyridazin-carbonsäure-(3) (G., C.). Bei Einw. von Kaliumnitrat in schwefelsaurer Lösung entsteht 3-[2(oder 3)-Nitro-4-oxy-phenyl]-pyridazin (P.).

[Formel: (Pyridazinring, N N)·C_6H_4·OH]

3-[4-Benzoyloxy-phenyl]-pyridazin $C_{17}H_{12}O_2N_2 = N_2C_4H_3·C_6H_4·O·CO·C_6H_5$. Nadeln (aus Alkohol). F: 179—180° (POPPENBERG, *B.* 34, 3262).

6-Chlor-3-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-pyridazin $C_{11}H_8ON_2ClBr$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-[3-Brom-4-methoxy-phenyl]-pyridazon-(6) (Syst. No. 3635) durch Erwärmen mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (POPPENBERG, *B.* 34, 3260). — Nadeln (aus Alkohol). F: 191°. Löslich in konz. Salzsäure. — Liefert bei längerem Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor 3-[4-Oxy-phenyl]-pyridazin. Beim Kochen mit Natriummethylat-Lösung erhält man 6-Methoxy-3-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-pyridazin.

[Formel: Cl·(Pyridazinring, N N)·C_6H_3Br·O·CH_3]

6-Chlor-3-[3-brom-4-äthoxy-phenyl]-pyridazin $C_{12}H_{10}ON_2ClBr = N_2C_4H_2Cl·C_6H_3Br·O·C_2H_5$. *B.* Aus 3-[3-Brom-4-äthoxy-phenyl]-pyridazon-(6) durch Kochen mit Phosphoroxychlorid (GABRIEL, COLMAN, *B.* 32, 406). — Nadeln (aus Alkohol). F: 152—153°. Löslich in konz. Salzsäure.

3-[2(oder 3)-Nitro-4-oxy-phenyl]-pyridazin $C_{10}H_7O_3N_3 = N_2C_4H_3·C_6H_3(NO_2)·OH$. *B.* Aus 3-[4-Oxy-phenyl]-pyridazin bei Einw. von Kaliumnitrat in konz. Schwefelsäure unter Kühlung (POPPENBERG, *B.* 34, 3262). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 205°. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, löslich in Alkohol, Benzol und Essigester. Löslich in Säuren und in Alkalien. — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor 3-[2(oder 3)-Amino-4-oxy-phenyl]-pyridazin.

3. ***x-Oxy-[3-phenyl-pyridazin] vom Schmelzpunkt 177—180°*** $C_{10}H_8ON_2$ s. bei 3-Phenyl-pyridazin, S. 198.

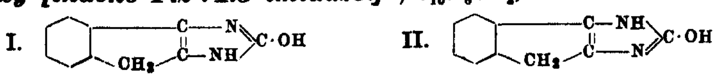
4. ***4-Oxy-2-phenyl-pyrimidin*** $C_{10}H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Phenyl-pyrimidon-(4), Syst. No. 3569.

[Formel: OH-(Pyrimidinring, N N)·C_6H_5]

4-Äthoxy-2-phenyl-pyrimidin $C_{12}H_{12}ON_2 = N_2C_4H_2(C_6H_5)·O·C_2H_5$. *B.* Aus dem Silbersalz des 4-Oxy-2-phenyl-pyrimidins durch Erhitzen mit überschüssigem Äthyljodid im Rohr auf 100° oder aus 4-Oxy-2-phenyl-pyrimidin durch

Erhitzen mit überschüssigem Äthyljodid und alkoh. Kalilauge auf 100° (RUHEMANN, HEMMY, *B.* **30**, 2028). — Blau fluorescierendes Öl. Kp_{24}: 180°. D_{18}^{19}: 1,1204. — $2C_{12}H_{12}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Fleischfarbener, krystalliner Niederschlag. Zersetzt sich bei 200°.

5. ***2-Oxy-[indeno-1'.2':4.5-imidazol]*** [1]) $C_{10}H_8ON_2$, Formel I bezw. II.



2-Mercapto-[indeno-1'.2':4.5-imidazol] [1]), **2-Mercapto-4.5-benzylen-imidazol** $C_{10}H_8N_2S$, Formel III bezw. IV, ist desmotrop mit 4.5-Benzylen-imidazolthion-(2), Syst. No. 3569.



2. Oxy-Verbindungen $C_{11}H_{10}ON_2$.

1. ***6-Oxy-3-p-tolyl-pyridazin*** $C_{11}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 3-p-Tolyl-pyridazon-(6), Syst. No. 3569.

6-Methoxy-3-p-tolyl-pyridazin $C_{12}H_{12}ON_2 = N_2C_4H_2(C_6H_4·CH_3)·O·CH_3$. *B.* Aus 6-Chlor-3-p-tolyl-pyridazin durch Kochen mit Natriummethylat-Lösung (KATZENELLENBOGEN, *B.* **34**, 3831). — Tafeln (aus Alkohol). F: 114—115°. Leicht löslich in Äther, löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser. — $2C_{12}H_{12}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbe Krystalle. Zersetzt sich bei 177—179°. Schwer löslich.

6-Äthoxy-3-p-tolyl-pyridazin $C_{13}H_{14}ON_2 = N_2C_4H_2(C_6H_4·CH_3)·O·C_2H_5$. *B.* Aus 6-Chlor-3-p-tolyl-pyridazin durch Kochen mit Natriumäthylat-Lösung (KATZENELLENBOGEN, *B.* **34**, 3831). — Nadeln (aus Alkohol). F: 106°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Ligroin, Eisessig und Äther, fast unlöslich in Wasser. — $C_{13}H_{14}ON_2 + HCl + AuCl_3$. Mikroskopische Krystalle. F: 150—151°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser. — $2C_{13}H_{14}ON_2 + H_2Cr_2O_7$. Orangerote Nadeln. Schmilzt zwischen 106° und 125° unter Zersetzung. — $2C_{13}H_{14}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Goldgelbes Krystallpulver. F: ca. 146° (Zers.). Löslich in Alkohol und Wasser. — Pikrat $C_{13}H_{14}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 118°. Schwer löslich in Wasser.

6-Phenoxy-3-p-tolyl-pyridazin $C_{17}H_{14}ON_2 = N_2C_4H_2(C_6H_4·CH_3)·O·C_6H_5$. *B.* Aus 6-Chlor-3-p-tolyl-pyridazin durch Erwärmen mit Natriumphenolat auf 120—130° (KATZENELLENBOGEN, *B.* **34**, 3832). — Nadeln (aus Äther). F: 135°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, löslich in Ligroin, fast unlöslich in Wasser; löslich in heißen Säuren.

2. ***3-[2(oder 3)-Oxy-4-methyl-phenyl]-pyridazin*** $C_{11}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-[2(oder 3)-Amino-4-methyl-phenyl]-pyridazin durch Erwärmen mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung auf dem Wasserbad (KATZENELLENBOGEN, *B.* **34**, 3835). — Krystalle (aus Alkohol). F: 210—211°. — Dichromat. Orangegelbe Krystalle. — $2C_{11}H_{10}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle. F: 175° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Eisessig.

3. ***6-Oxy-5-methyl-3-phenyl-pyridazin*** $C_{11}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 5-Methyl-3-phenyl-pyridazon-(6), Syst. No. 3569.

6-Methoxy-5-methyl-3-phenyl-pyridazin $C_{12}H_{12}ON_2 = N_2C_4H(CH_3)(C_6H_5)·O·CH_3$. *B.* Aus 6-Chlor-5-methyl-3-phenyl-pyridazin durch Kochen mit Natriummethylat-Lösung (OPPENHEIM, *B.* **34**, 4233). — Nadeln (aus Alkohol). F: 60—61°.

6-Äthoxy-5-methyl-3-phenyl-pyridazin $C_{13}H_{14}ON_2 = N_2C_4H(CH_3)(C_6H_5)·O·C_2H_5$. *B.* Aus 6-Chlor-5-methyl-3-phenyl-pyridazin durch Kochen mit Natriumäthylat-Lösung (OPPENHEIM, *B.* **34**, 4233). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 103—104°. Sehr leicht löslich in Benzol und Eisessig, leicht in Alkohol, löslich in Ligroin, schwer löslich in Wasser. — Pikrat. F: 150°.

4. ***6-Oxy-4-methyl-2-phenyl-pyrimidin*** $C_{11}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4-Methyl-2-phenyl-pyrimidon-(6), Syst. No. 3569.

6-Äthoxy-4-methyl-2-phenyl-pyrimidin $C_{13}H_{14}ON_2 = N_2C_4H(CH_3)(C_6H_5)·O·C_2H_5$. *B.* Aus 6-Oxy-4-methyl-2-phenyl-pyrimidin beim Erhitzen mit über-

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

schüssigem Äthylbromid und alkoh. Kalilauge im Rohr auf dem Wasserbad (PINNER, B. 23, 3823; P., Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 243). Aus 6-Chlor-4-methyl-2-phenyl-pyrimidin durch Behandeln mit Natriumamalgam in alkoh. Lösung oder besser durch Kochen mit überschüssigem Natriumäthylat in Alkohol (P., B. 18, 2850; P., Die Imidoäther, S. 244). — Prismen. F: 30—31° (P., B. 18, 2851). Kp: 300—301° (P., B. 18, 2851). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser; unlöslich in Alkalien, leicht löslich in Säuren (P., B. 18, 2851). — Beim Erhitzen des Hydrochlorids auf ca. 150° erhält man 6-Oxy-4-methyl-2-phenyl-pyrimidin und Äthylchlorid (P., B. 18, 2851). — $C_{13}H_{14}ON_2 + HCl + 2H_2O$. Nadeln. Schmilzt wasserhaltig bei 86°, wasserfrei unter Zersetzung bei 148—149° (P., B. 18, 2851). Das wasserhaltige Salz ist sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{13}H_{14}ON_2 + HBr + 2H_2O$. Prismen. Spaltet bei 100° Wasser ab und zersetzt sich bei ca. 150° (P., B. 23, 3823). — $C_{13}H_{14}ON_2 + HI + 0,5(?)H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 143,5° (P., B. 18, 2852). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_{13}H_{14}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Prismen. F: 197° (Zers.) (P., B. 18, 2851). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. Wird durch verd. Säuren zersetzt.

6-Acetoxy-4-methyl-2-phenyl-pyrimidin $C_{13}H_{12}O_2N_2 = N_2C_4H(CH_3)(C_6H_5)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. B. Aus 6-Oxy-4-methyl-2-phenyl-pyrimidin (Syst. No. 3569) durch Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (PINNER, B. 18, 762). — Krystalline Masse. F: 40—41°. Unlöslich in Wasser.

6-Benzoyloxy-4-methyl-2-phenyl-pyrimidin $C_{18}H_{14}O_2N_2 = N_2C_4H(CH_3)(C_6H_5)\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. B. Aus 6-Oxy-4-methyl-2-phenyl-pyrimidin (Syst. No. 3569) durch Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (PINNER, Die Imidoäther und ihre Derivate [Berlin 1892], S. 243). — Prismen (aus Alkohol). F: 150°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser.

5. ***4-Methyl-2-[4-oxy-phenyl]-pyrimidin*** $C_{11}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Pyrimidinring mit CH_3, N, N, $C_6H_4\cdot OH$]

6-Chlor-4-methyl-2-[4-methoxy-phenyl]-pyrimidin $C_{12}H_{11}ON_2Cl = N_2C_4HCl(CH_3)\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. B. Aus 4-Methyl-2-[4-methoxy-phenyl]-pyrimidon-(6) (Syst. No. 3635) durch Erwärmen mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (GABRIEL, COLMAN, B. 32, 1528). — Nadeln (aus Alkohol). F: 89—90°. — Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor 4-Methyl-2-[4-oxy-phenyl]-pyrimidon-(6).

6. ***2-Oxy-[naphtho-1'.2':4.5-imidazolin]*** [1]) $C_{11}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: Naphthalin mit $-NH$, $-NH$ >CH·OH]

1.3-Dimethyl-2-oxy-[naphtho-1'.2':4.5-imidazolin] $C_{13}H_{14}ON_2 = C_{10}H_6<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)}{N(CH_3)}>CH\cdot OH$. Vgl. 1.3-Dimethyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazoliumhydroxyd], S. 208.

3-Äthyl-1-phenyl-2-oxy-[naphtho-1'.2':4.5-imidazolin] $C_{19}H_{18}ON_2$, s. nebenstehende Formel. Vgl. 3-Äthyl-1-phenyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazoliumhydroxyd], S. 208.

[Formel: Naphthalin mit $-N(C_2H_5)$, $-N(C_6H_5)$ >CH·OH]

3. Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{12}ON_2$.

1. ***6-Oxy-4-methyl-2-p-tolyl-pyrimidin*** $C_{12}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4-Methyl-2-p-tolyl-pyrimidon-(6), Syst. No. 3569.

[Formel: Pyrimidinring mit CH_3, N, HO·, N, $C_6H_4\cdot CH_3$]

6-Rhodan-4-methyl-2-p-tolyl-pyrimidin $C_{13}H_{11}N_3S = N_2C_4H(CH_3)(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot S\cdot CN$. B. Aus 6-Chlor-4-methyl-2-p-tolyl-pyrimidin durch Kochen mit Kaliumrhodanid in Alkohol (JOHNSON, STOREY, Am. 40, 144). — Krystalle (aus Alkohol). F: 123°. — Geht bei $2^1/_2$-stdg. Erhitzen auf 130—135° in eine Verbindung $(C_{13}H_{11}N_3S)_x$ (s. u.) über; erhitzt man 2 Stdn. auf 130—135° und behandelt das Reaktionsprodukt mit wäßr. Ammoniak bei Zimmertemperatur, so erhält man 6-Thioureido-4-methyl-2-p-tolyl-pyrimidin (Syst. No. 3569). Liefert beim Erwärmen mit Thiobenzoesäure 4-Methyl-2-p-tolyl-thiopyrimidon-(6).

Verbindung $(C_{13}H_{11}N_3S)_x$. B. Aus 6-Rhodan-4-methyl-2-p-tolyl-pyrimidin durch $2^1/_2$-stdg. Erhitzen auf 130—135° (JOHNSON, STOREY, Am. 40, 145). — Prismen (aus Alkohol). F: 207—208°. Leicht löslich in heißem Alkohol. — Reagiert nicht mit Ammoniak.

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

2. ***4.6-Dimethyl-2-[4-oxy-phenyl]-pyrimidin*** $C_{12}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4.6-Dimethyl-2-[4-methoxy-phenyl]-pyrimidin durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) (GABRIEL, COLMAN, *B.* **32**, 1530). — Nadeln (aus $50^0/_0$igem Alkohol). F: 178—179°. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat 4.6-Dimethyl-pyrimidin-carbonsäure-(2).

4.6-Dimethyl-2-[4-methoxy-phenyl]-pyrimidin $C_{13}H_{14}ON_2 = N_2C_4H(CH_3)_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus der additionellen Verbindung von Anisamidin und Acetylaceton (Bd. X, S. 169) durch Erhitzen auf ca. 140° (GABRIEL, COLMAN, *B.* **32**, 1529). — Krystalle (aus Alkohol). F: 96—97°.

3. ***2-Oxy-2-methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazolin]***[1]) $C_{12}H_{12}ON_2$, Formel I.

3-Äthyl-1-phenyl-2-oxy-2-methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazolin] $C_{20}H_{20}ON_2$, Formel II. *B.* Beim Kochen von N^1-Äthyl-N^2-phenyl-naphthylendiamin-(1.2) (Bd. XIII, S. 198) mit 6 Tln. Essigsäureanhydrid (O. FISCHER, *B.* **26**, 190; **27**, 2776). — Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 197—198° (F., *B.* **26**, 190). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol; unlöslich in Kalilauge (F., *B.* **26**, 190).

4. ***6-Oxy-2'-methyl-5'.6'-dihydro-[pyridino-3'.4':2.3-indol]***[1]) bezw. ***6-Oxy-2'-methylen-1'.2'.5'.6'-tetrahydro-[pyridino-3'.4':2.3-indol]***[1]) $C_{12}H_{12}ON_2$, Formel III bezw. IV, ***Harmalol, Dihydroharmol.*** Zur Konstitution vgl. PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **115** [1919], 940; KERMACK, P., R., *Soc.* **121** [1922], 1876. — *V. und B.* Harmalol findet sich neben Harmin und Harmalin im Samen von Peganum Harmala; man extrahiert die Samen mit sehr verd. Schwefelsäure und fällt aus dem Extrakt durch Behandlung mit Kalilauge Harmin und Harmalin; aus der alkal. Lösung läßt sich ein Teil des Harmalols durch Eisessig und Natriumacetat fällen, der Rest durch Äther extrahieren (O. FISCHER, *C.* **1901** I, 958). Harmalol entsteht beim Erhitzen von Harmalin mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° (F., TÄUBER, *B.* **18**, 405; F., *B.* **22**, 638). — Rote Nadeln (aus Wasser), braune, grünlichschimmernde Prismen (aus Alkohol). Krystallisiert aus verd. Alkohol mit 3 Mol Wasser, die bei 100—105° im Wasserstoffstrom entweichen (F., *B.* **22**, 639). Zersetzt sich bei 212° (F., T.; F., *C.* **1901** I, 958). Leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in Chloroform und Aceton, schwer in Benzol (F., *B.* **22**, 639). Die Lösung in Wasser ist gelb und fluoresciert grün; durch Alkalien und Säuren wird die Fluorescenz schwächer (F., *B.* **18**, 405; *C.* **1901** I, 958). — Beim Aufbewahren an der Luft scheiden sich aus wäßr. Lösungen dunkelbraune harzige Produkte ab (F., *B.* **22**, 639). Beim Kochen mit Acetanhydrid erhält man ein Acetylderivat (gelbe Krystalle) (F., *B.* **22**, 639). — Die wäßr. Lösung färbt die Faser intensiv gelb (F., T.). — $C_{12}H_{12}ON_2 + HCl + 2H_2O$. Gelbe Nadeln (F., T.; F., *B.* **22**, 638). — $2C_{12}H_{12}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ (F., *B.* **22**, 639).

Harmalol-methyläther, Harmalin, Dihydroharmin $C_{13}H_{14}ON_2$, Formel V bezw. VI. Zur Konstitution vgl. PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **115** [1919], 940; KERMACK, P., R., *Soc.* **121** [1922], 1876; MANSKE, P., R., *Soc.* **1927**, 1. — *V.* Im Samen von Peganum Harmala (GOEBEL, *A.* **38**, 363). — *Darst.* Man führt das Gemisch von Harmin und Harmalin (vgl. o. bei Harmalol) in die Hydrochloride über (O. FISCHER, *C.* **1901** I, 958); aus ihrer auf 50—60° erwärmten wäßr. Lösung fällt Ammoniak zuerst Harmin aus (FRITZSCHE, *A.* **64**, 361; vgl. a. FI., TÄUBER, *B.* **18**, 400); eine Trennung des Harmalins von Harmin läßt sich auch durch Krystallisation aus Methanol + Benzol erzielen (FI., *C.* **1901** I, 958). — Krystalle (aus Alkohol oder Alkohol + Benzol), Tafeln (aus Methanol). Rhombisch bipyramidal (v. NORDENSKIÖLD, *J. pr.* [1] **41**, 41; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 991). Schmeckt bitter (G.; FI., *C.* **1901** I, 959). F: 238° (Zers.) (FI., T.). Schwer löslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol (G.; FR., *A.* **64**, 362). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe ohne Fluorescenz (FI., *C.* **1901** I, 959). Die Salze sind gelb (FR., *A.* **64**, 362) und geben stark fluorescierende

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Lösungen (FI., T.). — Harmalin liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung Harmin (S. 400) (FI., *B.* **30**, 2482); Harmin entsteht auch beim Erhitzen von chromsaurem Harmalin (FR., *A.* **64**, 365). Beim Erhitzen mit Chromtrioxyd in essigsaurer Lösung erhält man Harminsäure (Syst. No. 3670) (FI., *B.* **22**, 640). Bei der Einw. von Salpetersäure auf Harmalin erhält man je nach den Versuchsbedingungen Harmin (FI., *B.* **22**, 640; vgl. a. FR., *A.* **64**, 365), Nitroharmalin (FR., *A.* **68**, 355; **88**, 329), Nitroharmin (FR., *A.* **88**, 329) oder Harminsäure und 3-Nitro-anissäure (FI., *C.* **1901** I, 959). Bei gleichzeitiger oder aufeinanderfolgender Behandlung mit Salpetersäure und Salzsäure bildet sich Chlornitroharmin (FR., *A.* **92**, 331). Harmalin liefert bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol oder in Amylalkohol Tetrahydroharmin (FI., *B.* **22**, 638; *B.* **30**, 2484). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 150° erhält man Harmalol (S. 396) (FI., T.; FI., *B.* **22**, 638). Bei Einw. von Methyljodid entsteht Harmalin-Py-jodmethylat (s. u.) (FI., T.). Bei der Reaktion mit Blausäure in siedender alkoholischer Lösung bildet sich Cyandihydroharmalin (Syst. No. 3690) (FR., *A.* **68**, 351). — Beim Lösen in konz. Schwefelsäure, Erwärmen mit Natronlauge und Verdünnen mit Wasser erhält man eine himmelblau fluorescierende Lösung (FI., T.). — $C_{13}H_{14}ON_2 + HCl + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol (FR., *A.* **64**, 362). — $2C_{13}H_{14}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelber, krystalliner Niederschlag (FR., *A.* **64**, 363). — Weitere Salze: FR., *A.* **64**, 363.

N(Py)-Methyl-harmalin $C_{14}H_{16}ON_2$, Formel I. Zur Konstitution vgl. NISHIKAWA, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **125** [1924], 657. — *B.* Harmalin-Py-jodmethylat (s. u.) entsteht bei Einw. von Methyljodid auf Harmalin (O. FISCHER, TÄUBER, *B.* **18**, 405) und geht durch

I. $CH_3 \cdot O \cdot$ [Benzolring] — NH — C(:CH₂) — C(CH₂ · CH₂) — N · CH₃   II. $CH_3 \cdot O \cdot$ [Benzolring] — NH — C(CH₃)=N(CH₃)(Ac) — CH₂ · CH₂

Kochen mit Barytwasser in N(Py)-Methyl-harmalin über (F., *B.* **30**, 2484). — Krystalle (aus Alkohol). F: 162° (teilweise Zersetzung) (F.). Leicht löslich in Methanol, Alkohol und Chloroform, löslich in Äther und Benzol, schwer löslich in Ligroin und Wasser (F.). — Einw. von Methyljodid: F.

Salze $C_{14}H_{17}ON_2 \cdot Ac$, Formel II. — Jodid, Harmalin-Py-jodmethylat $C_{14}H_{17}ON_2 \cdot I$. *B.* s. o. Gelblich. F: 260° (F., T.). Ziemlich leicht löslich.

N(Py)-Acetyl-harmalin $C_{15}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. NISHIKAWA, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **125** [1924], 658; BARRETT, P., R., *Soc.* **1929**, 2942. — *B.* Aus Harmalin durch Behandeln mit Acetanhydrid und Natriumacetat bei 60° (O. FISCHER, *B.* **30**, 2483) oder mit Acetylchlorid und Pyridin in der Kälte (F., *C.* **1901** I, 959). — Nadeln (aus Alkohol). F: 204—205° (F., *B.* **30**, 2484). — Wird durch alkoh. Kalilauge verseift (F., *C.* **1901** I, 959). Liefert beim Behandeln mit Salzsäure in siedendem Alkohol eine Verbindung $C_{15}H_{18}O_3N_2$ (s. u.) (F., *C.* **1901** I, 959). — Gibt mit konz. Salzsäure oder konz. Schwefelsäure orangerote Lösungen, die beim Kochen farblos werden (F., *B.* **30**, 2484).

$CH_3 \cdot O \cdot$ [Benzolring] — NH — C(:CH₂) — C(CH₂ · CH₂) — N · CO · CH₃

Verbindung $C_{15}H_{18}O_3N_2$. Zur Konstitution vgl. NISHIKAWA, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **125** [1924], 659. — *B.* Aus N(Py)-Acetyl-harmalin durch Kochen mit alkoh. Salzsäure (O. FISCHER, *C.* **1901** I, 959). — Nadeln oder Blättchen, zuweilen gelbe Krystalle (aus Wasser). F: 164—165°; leicht löslich in heißem Wasser (F.). — Liefert bei längerem Kochen mit alkoh. Kalilauge Harmalin (F.). Bei Einw. von Salzsäure bei 150—160° entsteht Harmalol (F.). — Löslich in Säuren mit gelber Farbe (F.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Krystalle (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (F.). — $2C_{15}H_{18}O_3N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Braune Nadeln. Zersetzt sich bei 210° (F.).

Nitroharmalin $C_{13}H_{13}O_3N_3$, Formel III bezw. IV. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, BOESLER, *B.* **45**, 1932; F., *B.* **47**, 99 sowie die bei Harmalin (S. 396) angeführte Literatur.

III. (?) $O_2N \cdot$, $CH_3 \cdot O \cdot$ [Benzolring] — NH — C(CH₃)=N — CH₂ · CH₂   IV. (?) $O_2N \cdot$, $CH_3 \cdot O \cdot$ [Benzolring] — NH — C(:CH₂) — NH — CH₂ · CH₂

— *B.* Aus Harmalin durch Behandeln mit mäßig konz. Salpetersäure und konz. Schwefelsäure in Alkohol (FRITZSCHE, *A.* **68**, 355) oder durch Behandeln in essigsaurer Lösung mit siedender Salpetersäure (D: 1,12) (FR., *A.* **88**, 329). Trennung von Harmalin oder Harmin mittels schwefliger Säure: FR., *A.* **68**, 356. — Orangegelbe Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen auf ca. 120° (FR., *A.* **72**, 308). Löslich in Alkohol, ziemlich schwer löslich in Äther, sehr schwer in kaltem Wasser (FR., *A.* **68**, 356). — Geht bei der Oxydation durch

Salpetersäure in Nitroharmin (S. 401) über (FR., *A.* **88**, 329). Liefert beim Behandeln mit warmer alkoholischer Blausäure Nitrocyandihydroharmalin (Syst. No. 3690) (FR., *A.* **72**, 307). — $C_{13}H_{11}O_3N_3 + HCl$. Gelbe Krystalle (FR., *A.* **68**, 357). — Sulfat. Hellgelbe Krystalle (FR., *A.* **68**, 358). — $2C_{13}H_{11}O_3N_3 + Ag_2O$. Gelbroter, gallertiger Niederschlag. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol (FR., *A.* **72**, 306). — Chloroplatinat. Hellgelbe Krystalle (FR., *A.* **68**, 357). — Weitere Salze: FR., *A.* **68**, 357, 358.

4. Oxy-Verbindungen $C_{19}H_{26}ON_2$.

1. ***[4.5 - Diäthyl - piperidyl - (2)] - [chinolyl - (4)] - carbinol (?)*** oder ***{β-[3-Äthyl-piperidyl-(4)]-äthyl}-[chinolyl-(4)]-carbinol (?)*** $C_{19}H_{26}ON_2$, Formel I oder II.

I. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot HC—CH—CH_2$; C_2H_5; $H_2C—NH—CH \cdot CH(OH) \cdot$ (Chinolyl) (?)

II. $CH_3 \cdot CH_2 \cdot HC—CH—CH_2$; CH_2; CH_2; $H_2C—NH$ $CH_2 \cdot CH(OH) \cdot$ (Chinolyl) (?)

[4 - Äthyl - 5 - (α - jod - äthyl) - piperidyl - (2)] - [chinolyl - (4)] - carbinol (?) oder {β - [3 - (α - Jod - äthyl) - piperidyl - (4)] - äthyl} - [chinolyl - (4)] - carbinol (?) $C_{19}H_{25}ON_2I$, Formel III oder IV, Hydrojod-α-cinchonhydrin. *B.* Beim Erhitzen von α-Cinchonhydrin-bis-hydrojodid (S. 404) mit viel überschüssiger Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) im Wasserbad (LANGER, *M.* **22**, 163). — Weißes, amorphes Pulver. Wird durch Kochen mit wäßrig-alkoholischer Silbernitrat-Lösung wieder in α-Cinchonhydrin übergeführt. — $C_{19}H_{25}ON_2I + 2HI$. Hellgelbe Nadeln (aus verd. Jodwasserstoffsäure), Blättchen (aus Wasser und Alkohol). F: 243—244°. Leicht löslich in Wasser; löslich in 4 Tln. heißem und in 30 Tln. kaltem 50%igem Alkohol.

III. $CH_3 \cdot CHI \cdot HC—CH—CH_2$; C_2H_5; $H_2C—NH—CH \cdot CH(OH) \cdot$ (Chinolyl) (?)

IV. $CH_3 \cdot CHI \cdot HC—CH—CH_2$; CH_2; CH_2; $H_2C—NH$ $CH_2 \cdot CH(OH) \cdot$ (Chinolyl) (?)

2. ***[5 - Vinyl - chinuclidyl - (2)] - [1.2.3.4 - tetrahydro - chinolyl - (4)] - carbinol, Tetrahydrocinchonin und Tetrahydrocinchonidin*** $C_{19}H_{26}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

$CH_2{:}CH \cdot HC—CH—CH_2$; CH_2; CH_2; $H_2C—N——CH \cdot CH(OH) \cdot HC$ (Benzolring) NH; $CH_2 \cdot CH_2$

Die von KONEK VON NORWALL, *B.* **28**, 1638; **29**, 801 durch Reduktion von Cinchonin mit Natrium in siedendem Amylalkohol erhaltene, als Tetrahydrocinchonin beschriebene Verbindung und deren Nitrosoderivat sind als Gemische anzusehen; vgl. dazu die Angaben über Reduktion von Cinchonin, S. 426, 427.

Die von KONEK VON NORWALL, *B.* **29**, 802 auf analoge Weise aus Cinchonidin gewonnene, als Tetrahydrocinchonidin aufgefaßte Verbindung und deren Nitrosoderivat waren wahrscheinlich auch Gemische.

9. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}ON_2$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{11}H_8ON_2$.

1. ***4′-Oxy-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol]***[1]) $C_{11}H_8ON_2$, Formel V bezw. VI.

1-Phenyl-4′-äthoxy-[naphtho-1′.2′:4.5-imidazol][1]) $C_{19}H_{16}ON_2$, Formel VII. *B.* Aus 4-Amino-3-anilino-naphthol-(1)-äthyläther beim Kochen mit Ameisensäure (WITT, SCHMIDT, *B.* **25**, 1017). — Nadeln (aus Ligroin). F: 184—186°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

V. HO· (Naphthalinring) —N≫CH, —NH

VI. HO· (Naphthalinring) —NH, —N≫CH

VII. $C_2H_5 \cdot O \cdot$ (Naphthalinring) —N≫CH, —$N(C_6H_5)$

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

2. *2-Oxy-perimidin* $C_{11}H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel (R=H), ist desmotrop mit 2-Oxo-2.3-dihydro-perimidin, Syst. No. 3570.

O·R, C, N, NH

2-Äthoxy-perimidin $C_{13}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel (R = C_2H_5). *B.* Aus Naphthylendiamin-(1.8) beim Behandeln mit Orthokohlensäureäthylester bei 140° bis 180° (SACHS, *A.* **365**, 137). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol; sehr leicht löslich in verd. Säuren. — Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 2-Oxo-2.3-dihydro-perimidin. — $C_{13}H_{12}ON_2 + HCl$. Zersetzt sich gegen 300°. Sehr leicht löslich. — Sulfat. Nadeln. F: 192°. Sehr leicht löslich.

3. *6-Oxy-[pyridino-3'.4':2.3-indol]*[1]), *Oxynorharman, Norharmol* $C_{11}H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. KERMACK, PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **119** [1921], 1603, 1619. — *B.* Aus Harmolsäure (Syst. No. 3690) bei der Destillation im Vakuum (O. FISCHER, *B.* **22**, 643). — Nadeln (aus Natronlauge durch Fällen mit Kohlendioxyd). Sehr schwer löslich in Äther, löslich in Alkohol; die alkoholische und die schwefelsaure Lösung fluorescieren violett (F.). — $2C_{11}H_8ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbe Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 180° (F.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in verd. Alkohol.

HO·, NH, N

2. Oxy-Verbindungen $C_{12}H_{10}ON_2$.

1. *2-Oxy-3.4-dihydro-5.6-benzo-chinoxalin, 5-Oxy-1.6-dihydro-[naphtho-1'.2':2.3-pyrazin]*[1]) $C_{12}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-5.6-benzo-chinoxalin, Syst. No. 3570.

NH, CH₂, N=C·OH

2. *3-Oxy-1.2-dihydro-5.6-benzo-chinoxalin, 6-Oxy-4.5-dihydro-[naphtho-1'.2':2.3-pyrazin]*[1]) $C_{12}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 3-Oxo-1.2.3.4-tetrahydro-5.6-benzo-chinoxalin, Syst. No. 3570.

N=C·OH, NH, CH₂

3. *4'-Oxy-2-methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]*[1]) $C_{12}H_{10}ON_2$, Formel I bezw. II (R = H).

I. R·O·, N, NH, C·CH₃ II. R·O·, NH, N, C·CH₃

4'-Äthoxy-2-methyl-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol][1]) $C_{14}H_{14}ON_2$, Formel I bezw. II (R = C_2H_5). *B.* Aus 3-Nitro-4-acetamino-naphthol-(1)-äthyläther (Bd. XIII, S. 670) bei der Reduktion mit Eisen in Essigsäure oder Salzsäure (HEERMANN, *J. pr.* [2] **45**, 552). — Nadeln (aus Wasser), Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 179°. Löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser. — Addiert Brom in Eisessig.

4. *4(bezw. 9)-Oxy-2-methyl-perimidin* $C_{12}H_{10}ON_2$, Formel III bezw. IV. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 1-Nitroso-8-acetamino-naphthol-(2) (Bd. XIV, S. 160) beim Behandeln mit Zinnchlorür und verd. Salzsäure (KEHRMANN, ENGELKE, *B.* **42**, 352). — Alkalische Lösungen oxydieren sich unter Braunfärbung. Bei Einw. von Oxydationsmitteln auf saure Lösungen entsteht die Verbindung der Formel V (Syst. No. 3571). — $C_{12}H_{10}ON_2 + HCl$. Hellgelbe Krystalle (aus verd. Salzsäure). Leicht löslich in Wasser. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit bräunlichgelber Farbe.

III. CH₃, C, N, NH, HO· IV. CH₃, C, HN, N, HO· V. CH₃, C, N, N, O:

5. *2-Oxymethyl-perimidin* $C_{12}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Perimidin-carbonsäure-(2)-äthylester durch Behandeln mit Zinkstaub in siedendem Eisessig (R. MEYER, MÜLLER, *B.* **30**, 777; SACHS, *A.* **365**, 108). Aus Naphthylendiamin-(1.8) beim Kochen mit Chloressigsäure in Gegenwart von verd. Alkohol oder (in besserer Ausbeute) beim Erhitzen mit Glykolsäure auf 150° (S., *A.* **365**, 111). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 221° (M., M.), 222° (S.). Leicht löslich in fast allen Lösungsmitteln (S.). — $C_{12}H_{10}ON_2 + HNO_3$. Beginnt oberhalb 270° sich zu zersetzen (S.). — Pikrat $C_{12}H_{10}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Blättchen.

CH₂·OH, C, N, NH

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Zersetzt sich zwischen 230° und 240° (S.). — Acetat $C_{12}H_{10}ON_2 + C_2H_4O_2$. Citronengelber Niederschlag. Schmilzt zwischen 130° und 140° unter Zersetzung (S.). Leicht löslich in heißem Wasser. — Oxalat $C_{12}H_{10}ON_2 + C_2H_2O_4$. Gelbe Krystalle. F: 223° (S.). — Malonat $C_{12}H_{10}ON_2 + C_3H_4O_4$ (S.).

6. *6 - Oxy - 2' - methyl - [pyridino - 3'.4':2.3 - indol]*[1]. *Oxyharman, Harmol* $C_{12}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **115** [1919], 933, 971; KERMACK, P., R., *Soc.* **119** [1921], 1602. — *B.* Aus Harmin (s. u.) durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 140—170° (O. FISCHER, TÄUBER, *B.* **18**, 402; F., *B.* **30**, 2489; *C.* **1901** I, 958). Durch Erhitzen von Harmin-N(Pl)(?)-sulfonsäure (S. 401) mit konz. Salzsäure unter Druck auf 150° (F., BUCK, *B.* **38**, 335). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 321° (F., T.). Sehr schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in verd. Alkohol (F., T.). Die Lösungen in Säuren fluorescieren violett (F., T.). — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig Harminsäure (Syst. No. 3670) (F., *C.* **1901** I, 958; *B.* **30**, 2486), bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung viel Oxalsäure und Ammoniak (F., *B.* **30**, 2489). Gibt beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser Harmolsäure (Syst. No. 3690) (F., *B.* **22**, 642). Beim Erhitzen mit Chlorzinkammoniak und Ammoniumchlorid auf 250° unter Druck erhält man Aminoharman (Syst. No. 3718) (F., *C.* **1901** I, 958).

Harmol-methyläther, Harmin $C_{13}H_{12}ON_2$, Formel I bezw. II. Zur Konstitution vgl. PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **115** [1919], 937, 967; KERMACK, P., R., *Soc.* **119** [1921], 1602; **121** [1922], 1872; MANSKE, P., R., *Soc.* **1927**, 1. — *V.* Im Samen von Peganum Harmala (FRITZSCHE, *A.* **64**, 360). — *B.* und *Darst.* Bei der Oxydation von Harmalin (S. 396) durch Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,4) in alkoholisch-salzsaurer Lösung (O. FISCHER, TÄUBER, *B.* **18**, 401; **22**, 640; vgl. FR., *A.* **64**, 365) oder durch Erwärmen mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung (FI., *B.* **30**, 2482). Durch Erhitzen von chromsaurem Harmalin auf 120° (FR., *A.* **64**, 365). Zur Gewinnung aus den Samen von Peganum Harmala vgl. den Artikel Harmalin (S. 396). — Nadeln (aus Methanol) (FI., T.). Monoklin prismatisch (SCHABUS, *J.* **1854**, 525; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 990). F: 257—259° (FI., *C.* **1901** I, 958). Sublimiert teilweise unzersetzt (FI., T.). Sehr schwer löslich in Wasser (FR.), schwer in Äther (FI., *B.* **30**, 2482), löslich in Pyridin und den meisten organischen Mitteln (FI., *C.* **1901** I, 958). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz (FI., *C.* **1901** I, 958). Die alkoh. Lösungen der Salze fluorescieren blau (FI., T.; FI., *C.* **1901** I, 958). — Liefert bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in schwefelsaurer oder essigsaurer Lösung Harminsäure (Syst. No. 3670) (FI., T.; FI., *B.* **22**, 639; **30**, 2485). Bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol entsteht Tetrahydroharmin (S. 392) (FI., *B.* **22**, 637). Beim Erhitzen mit Kaliumchlorat in salzsaurer Lösung bildet sich Dichlorharmin (S. 401) (FR., *J.* **1862**, 377). Beim Behandeln mit überschüssigem Brom in sehr verd. Schwefelsäure erhält man das Bishydrobromid des Dibromharmins(?) (S. 401) (FI., *B.* **22**, 638; vgl. HASENFRATZ, *C. r.* **154** [1912], 217; *A. ch.* [10] 7 [1927], 160, 173). Harmin liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 140—170° Harmol (FI., T.; FI., *B.* **30**, 2489; *C.* **1901** I, 958). Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf die kalte Lösung von Harmin in Acetanhydrid bildet sich Harmin-N(Pl)(?)-sulfonsäure (S. 401) (FI., BUCK, *B.* **38**, 334). Beim Kochen mit überschüssigem Methyljodid in Methanol erhält man Harmin-Py-jodmethylat (S. 401) (FI., T.; FI., *B.* **30**, 2482; vgl. PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **115** [1919], 947). — $C_{13}H_{12}ON_2 + HCl + 2H_2O$. Krystalle. Löslich in warmem Wasser und Alkohol (FR., *A.* **64**, 367). Scheidet sich aus starkem Alkohol wasserfrei aus. — $C_{13}H_{12}ON_2 + H_2CrO_4$. Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser, löslich in siedendem Alkohol (FR., *A.* **64**, 368). — $2C_{13}H_{12}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystalle (FR., *A.* **64**, 366). — Oxalat $C_{13}H_{12}ON_2 + C_2H_2O_4 + H_2O$. Krystalle (FR., *A.* **64**, 367).

N(Py)-Methyl-harmin $C_{14}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. PERKIN, ROBINSON, *Soc.* **115** [1919], 942; KERMACK, P., R., *Soc.* **121** [1922], 1877; K., SLATER, *Soc.* **1928**, 789. — *B.* Aus Harmin-Py-jodmethylat (S. 401) beim Behandeln mit Kalilauge in heißer wäßriger Lösung (O. FISCHER, TÄUBER, *B.* **18**, 402; FI., *B.* **30**, 2482; vgl. P., R., *Soc.* **115** [1919], 942, 947). — Krystalle (aus Wasser oder Benzol). F: 209° (FI.). Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Äther (FI.). Die verdünnte alkoholische Lösung

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

fluoresciert gelblichgrün; die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert grün und wird beim Erwärmen erst rot, dann violett (Fi.). — Liefert beim Kochen mit Chromtrioxyd in essigsaurer Lösung N-Methyl-harminsäure (Syst. No. 3670) (Fi., *B.* **30**, 2486). Beim Erhitzen mit Methyljodid in Methanol unter Druck erhält man N(Pl)-Methyl-harmin-Py-jodmethylat (s. u.) (Fi., *B.* **30**, 2483).

Salze $C_{14}H_{15}ON_2 \cdot Ac$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Perkin, Robinson, *Soc.* **115** [1919], 942, 947. — Chlorid. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (Fi., *B.* **30**, 2482). — Jodid, Harmin-Py-jodmethylat $C_{14}H_{15}ON_2 \cdot I$. *B.* Beim Kochen von Harmin mit überschüssigem Methyljodid in Methanol (O. Fischer, Täuber, *B.* **18**, 402; Fi., *B.* **30**, 2482). Nadeln (aus Wasser, Methanol oder Alkohol). F: 298° (Fi., T.); schmilzt, rasch erhitzt, bei 305—307° zu einer schwarzen Masse (P., R.). — $2C_{14}H_{15}ON_2 \cdot Cl + PtCl_4 + 2H_2O$. Fleischfarbener Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser (Fi., *B.* **30**, 2482).

N(Pl)-Methyl-harmin-Py-hydroxymethylat $C_{15}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Kermack, Perkin, Robinson, *Soc.* **121** [1922], 1877; K., Slater, *Soc.* **1928**, 790. — *B.* Das Jodid entsteht aus N(Py)-Methyl-harmin beim Erhitzen mit Methyljodid in Methanol unter Druck (O. Fischer, *B.* **30**, 2483). — Jodid $C_{15}H_{17}ON_2 \cdot I$. Nadeln (aus Wasser). Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert grün und scheidet beim Erwärmen Jod ab (Fi.). — Nitrat $C_{15}H_{17}ON_2 \cdot NO_3$. Nadeln. Die wäßr. Lösung fluoresciert himmelblau (Fi.). — $C_{15}H_{17}ON_2 \cdot Cl + AuCl_3$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (Fi.). — $2C_{15}H_{17}ON_2 \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (Fi.).

Harmin-N(Pl)(?)-sulfonsäure $C_{13}H_{12}O_4N_2S$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Hasenfratz, *A. ch.* [10] **7** [1927], 183; vgl. dagegen auch Kermack, Perkin, Robinson, *Soc.* **121** [1922], 1896. — *B.* Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf die kalte Lösung von Harmin in Acetanhydrid (O. Fischer, Buck, *B.* **38**, 334). — Nadeln (aus Ammoniak durch Fällen mit verd. Schwefelsäure). — Zersetzt sich beim Erhitzen (Fi., B.). Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure Harmin und schweflige Säure (Fi., B.). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck auf 150° erhält man Harmol (Fi., B.).

Dichlorharmin $C_{13}H_{10}ON_2Cl_2$. *B.* Beim Erhitzen von Harmin mit Kaliumchlorat in salzsaurer Lösung (Fritzsche, *J.* **1862**, 377). — Nadeln (aus Alkohol, Benzol, Äther oder Schwefelkohlenstoff). Schwer löslich in heißem Wasser; löslich in Natronlauge. — $C_{13}H_{10}ON_2Cl_2 + HCl + 2H_2O$. Krystalle (aus Alkohol). Gibt bei 100° das Krystallwasser ab und wird bei höherer Temperatur unter Zersetzung dunkelgelb. — $C_{13}H_{10}ON_2Cl_2 + 2I$ (?). Schmutzig grünblaue Nadeln. — Nitrat. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Oxalat. Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 175—185°.

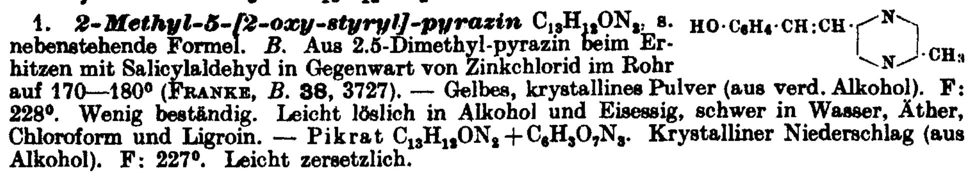
Dibromharmin (?) $C_{13}H_{10}ON_2Br_2$ (?). Zur Konstitution vgl. Hasenfratz, *C. r.* **154** [1912], 217; *A. ch.* [10] **7** [1927], 160, 173. — *B.* Das Bishydrobromid (?) entsteht aus Harmin beim Behandeln mit überschüssigem Brom in sehr verd. Schwefelsäure (O. Fischer, *B.* **22**, 638). — $C_{13}H_{10}ON_2Br_2 + 2HBr$ (?). Flockiger, rotgelber Niederschlag (Fi.). Liefert beim Kochen mit Wasser das Monohydrobromid (H., *A. ch.* [10] **7**, 173; vgl. Fi.).

Nitroharmin $C_{13}H_{11}O_3N_3 = C_{13}H_{11}ON_2 \cdot NO_2$. *B.* Bei der Einw. von Salpetersäure auf Harmalin (S. 396) oder auf Nitroharmalin (S. 397) (Fritzsche, *A.* **88**, 329). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in Äther, ziemlich leicht in heißem Alkohol (Fr., *A.* **88**, 331). — Beim Behandeln der Lösung eines Salzes mit Chlorwasser erhält man Chlornitroharmin (s. u.); analog entsteht bei Einw. von Bromwasser Bromnitroharmin (s. u.) (Fr., *A.* **92**, 330, 335). — $C_{13}H_{11}O_3N_3 + HCl + 2H_2O$. Nadeln (Fr., *A.* **88**, 332). — $C_{13}H_{11}O_3N_3 + 2I$. Gelbbraune Nadeln. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther (Fr., *A.* **88**, 335). — Weitere Salze: Fr., *A.* **88**, 332.

Chlornitroharmin $C_{13}H_{10}O_3N_3Cl = C_{13}H_{10}ON_2Cl \cdot NO_2$. *B.* Beim Behandeln der Lösung eines Nitroharminsalzes mit Chlorwasser (Fritzsche, *A.* **92**, 330). Entsteht bei gleichzeitiger oder aufeinanderfolgender Einw. von Salpetersäure und Salzsäure auf Harmalin (Fr., *A.* **92**, 331). — Hellgelbe Krystalle mit $2H_2O$ (aus Alkohol). Wird bei 100° unter Wasserabgabe orangegelb. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in Äther. — Hydrochlorid. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — $C_{13}H_{10}O_3N_3Cl + 2I$. Krystalle (aus Alkohol). — $2C_{13}H_{10}O_3N_3Cl + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle.

Bromnitroharmin $C_{13}H_{10}O_3N_3Br = C_{13}H_{10}ON_2Br \cdot NO_2$. *B.* Beim Behandeln der verd. Lösung eines Nitroharminsalzes mit verd. Bromwasser (Fritzsche, *A.* **92**, 335). — Krystalle (aus Alkohol). — Einw. von Brom in Alkohol: Fr.

3. Oxy-Verbindungen $C_{13}H_{12}ON_2$.



1. ***2-Methyl-5-[2-oxy-styryl]-pyrazin*** $C_{13}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.5-Dimethyl-pyrazin beim Erhitzen mit Salicylaldehyd in Gegenwart von Zinkchlorid im Rohr auf 170—180° (FRANKE, *B.* **38**, 3727). — Gelbes, krystallines Pulver (aus verd. Alkohol). F: 228°. Wenig beständig. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser, Äther, Chloroform und Ligroin. — Pikrat $C_{13}H_{12}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Krystalliner Niederschlag (aus Alkohol). F: 227°. Leicht zersetzlich.

2. ***2-Oxy-2-phenyl-benzimidazolin*** $C_{13}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

1.3-Dialkyl-2-oxy-2-phenyl-benzimidazolin $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(Alk)}{N(Alk)}>C(C_6H_5)\cdot OH$. Vgl. 1.3-Dialkyl-2-phenyl-benzimidazoliumhydroxyde, S. 231 ff.

3. ***5 (bezw. 6)-Oxy-2-phenyl-benzimidazolin*** $C_{13}H_{12}ON_2$, Formel I.

I. $HO\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}>CH\cdot C_6H_5$ II. $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(C_6H_5)}{NH}>CH\cdot C_6H_5$

6-Äthoxy-1.2-diphenyl-benzimidazolin $C_{21}H_{20}ON_2$, Formel II. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XIII, S. 565.

4. ***N.N'-Salicylal-o-phenylendiamin, 2-[2-Oxy-phenyl]-benzimidazolin*** $C_{13}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

1-Methyl-2-[2-oxy-phenyl]-benzimidazolin $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{N(CH_3)}>CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XIII, S. 19.

1.3-Dimethyl-2-[2-oxy-phenyl]-benzimidazolin $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_3)}{N(CH_3)}>CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von N.N'-Dimethyl-o-phenylendiamin mit Salicylaldehyd auf dem Wasserbad (O. FISCHER, RIGAUD, *B.* **34**, 4203). — Krystalle (aus Methanol). F: 155°.

1.3-Dibenzyl-2-[2-oxy-phenyl]-benzimidazolin $C_{27}H_{24}ON_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH_2\cdot C_6H_5)}{N(CH_2\cdot C_6H_5)}>CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Erwärmen von N.N'-Dibenzyl-o-phenylendiamin mit Salicylaldehyd und Alkohol (O. FISCHER, *B.* **38**, 324). — Nadeln. F: 136°. — Wird durch Mineralsäuren in die Komponenten gespalten.

1-Phenyl-6-brom-2-[2-oxy-phenyl]-benzimidazolin $C_{19}H_{15}ON_2Br$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XIII, S. 28.

4. Oxy-Verbindungen $C_{14}H_{14}ON_2$.

1. ***2-[2-Oxy-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin*** $C_{14}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

3-Phenyl-1-benzyl-2-[2-oxy-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin $C_{27}H_{24}ON_2 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\text{———}N\cdot C_6H_5}{N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot CH\cdot C_6H_4\cdot OH}$. *B.* Aus [2-Benzylamino-benzyl]-anilin beim Erwärmen mit Salicylaldehyd auf dem Wasserbad (BUSCH, ROEGGLEN, *B.* **27**, 3244). — Prismen. F: 172°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer löslich in Ligroin. — Wird durch verd. Mineralsäuren in die Komponenten gespalten.

3-[2-Amino-benzyl]-2-[2-oxy-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin $C_{21}H_{21}ON_3 = C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2}{NH\text{—}CH\cdot C_6H_4\cdot OH}$. *B.* Aus 2.2'-Diamino-dibenzylamin und Salicylaldehyd in Alkohol (BUSCH, BIRK, LEHRMANN, *J. pr.* [2] **55**, 369). — Nadeln (aus Alkohol). F: 166°. Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln.

2. ***2-[4-Oxy-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin*** $C_{14}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Amino-benzylamin durch Erwärmen mit 4-Oxy-benzaldehyd in Alkohol (BUSCH, DIETZ, *J. pr.* [2] **53**, 425). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 167—168°. Sehr schwer löslich in Äther und Ligroin, schwer in Benzol, Chloroform und heißem Wasser, leicht in Alkohol. — Wird durch verd. Mineralsäuren in die Komponenten gespalten.

3-[2-Amino-benzyl]-2-[4-oxy-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydro-chinazolin $C_{21}H_{21}ON_3 = C_6H_4<{CH_2\cdot N\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2 \atop NH-CH\cdot C_6H_4\cdot OH}$. *B.* Aus 2.2'-Diamino-dibenzylamin und 4-Oxy-benzaldehyd (BUSCH, BIRK, LEHRMANN, *J. pr.* [2] **55**, 370). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 90°. Leicht löslich in Alkohol.

3. ***2-Oxy-5-methyl-2-phenyl-benzimidazolin*** $C_{14}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

$CH_3\cdot C_6H_3<{NH \atop NH}>C(C_6H_5)\cdot OH$

1.3-Dialkyl-2-oxy-5-methyl-2-phenyl-benzimidazolin $CH_3\cdot C_6H_3<{N(Alk) \atop N(Alk)}>C(C_6H_5)\cdot OH$. Vgl. 1.3-Dialkyl-5-methyl-2-phenyl-benzimidazoliumhydroxyde, S. 240ff.

4. ***5(bezw. 6)-Methyl-2-[2-oxy-phenyl]-benzimidazolin*** $C_{14}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

$CH_3\cdot C_6H_3<{NH \atop NH}>CH\cdot C_6H_4\cdot OH$

1.3.5-Trimethyl-2-[2-oxy-phenyl]-benzimidazolin $C_{16}H_{18}ON_2 = CH_3\cdot C_6H_3<{N(CH_3) \atop N(CH_3)}>CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus N.N'-Dimethyl-asymm.-o-toluylendiamin durch Kondensation mit Salicylaldehyd (O. FISCHER, RIGAUD, *B.* **35**, 1264). — Gelbe Würfel (aus verd. Alkohol). F: 185°.

1-Äthyl-5-methyl-2-[2-oxy-phenyl]-benzimidazolin $C_{16}H_{18}ON_2$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XIII, S. 156.

$CH_3\cdot C_6H_3<{NH \atop N(C_2H_5)}>CH\cdot C_6H_4\cdot OH$

1-p-Tolyl-5-methyl-2-[2-oxy-phenyl]-benzimidazolin $C_{21}H_{20}ON_2$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XIII, S. 157.

$CH_3\cdot C_6H_3<{NH \atop N(C_6H_4\cdot CH_3)}>CH\cdot C_6H_4\cdot OH$

1-[4-Dimethylamino-phenyl]-6-methyl-2-[2-oxy-phenyl]-benzimidazolin $C_{22}H_{23}ON_3$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XIII, S. 162.

$CH_3\cdot C_6H_3<{N[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2] \atop NH}>CH\cdot C_6H_4\cdot OH$

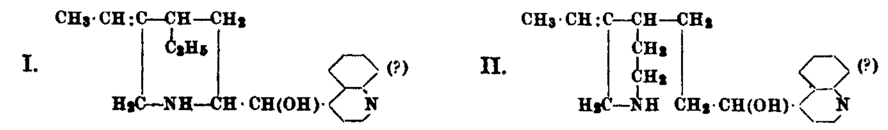
5. **4.6-Dimethyl-2-[2-oxy-phenyl]-benzimidazolin** $C_{15}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

$(CH_3)_2C_6H_2<{NH \atop NH}>CH\cdot C_6H_4\cdot OH$

1.3.4.6-Tetramethyl-2-[2-oxy-phenyl]-benzimidazolin $C_{17}H_{20}ON_2 = (CH_3)_2C_6H_2<{N(CH_3) \atop N(CH_3)}>CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Aus 4.5-Bis-methylamino-m-xylol durch Kondensation mit Salicylaldehyd (O. FISCHER, RÖMER, *J. pr.* [2] **73**, 431). — Krystalle (aus Äther). F: 132—133°. — Wird durch siedende Säuren in die Komponenten gespalten.

6. Oxy-Verbindungen $C_{19}H_{24}ON_2$.

1. ***[4-Äthyl-5-äthyliden-piperidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol(?)*** oder ***{β-[3-Äthyliden-piperidyl-(4)]-äthyl}-[chinolyl-(4)]-carbinol(?)*** $C_{19}H_{24}ON_2$, Formel I oder II, ***Cinchonhydrin.*** Zur Formulierung vgl. JUNGFLEISCH, LÉGER, *A. ch.* [9] **14** [1920], 183; SUSZKO, *C.* **1926** I, 1199. — Existiert in zwei, wahrscheinlich diastereoisomeren Formen.



a) ***Niedrigerschmelzende Form, α-Cinchonhydrin*** (von CORDIER v. LÖWENHAUPT, *M.* **19**, 472, v. ARLT, *M.* **20**, 440 und LANGER, *M.* **22**, 157 als „δ-Cinchonin" beschrieben) $C_{19}H_{24}ON_2$, Formel I oder II. *B.* Neben anderen Verbindungen durch längeres Erhitzen von Cinchonin-bis-hydrochlorid mit Salzsäure (D: 1,16) im Wasserbad (v. ARLT, *M.* **20**, 426, 439) oder von Cinchonin-bis-hydrobromid mit Bromwasserstoffsäure (Kp: 126°) im Wasserbad (Co. v. Lö., *M.* **19**, 461, 480). Neben anderen Verbindungen beim Kochen von Hydrobromcinchonin (S. 408) mit alkoh. Kalilauge (Co. v. Lö., *M.* **19**, 462, 467) oder mit alkoh. Silbernitrat-Lösung (Co. v. Lö., *M.* **19**, 468, 472); das von JUNGFLEISCH,

LÉGER, *C. r.* **118**, 30 durch Kochen von Hydrobromcinchonin mit 85%igem Alkohol erhaltene „δ-Cinchonin" ist ein Gemisch von α- und β-Cinchonhydrin (LÉ., *C. r.* **169** [1919], 798; *Bl.* [4] **27** [1920], 58; J., LÉ., *A. ch.* [9] **14**, 159). α-Cinchonhydrin entsteht auch bei der Zersetzung von Hydrojodcinchonin mit Silbernitrat in wäßr. Alkohol (LANGER, *M.* **22**, 167). — Zur Trennung von β-Cinchonhydrin unterwirft man das Gemisch der Hydrochloride einer fraktionierten Krystallisation aus 50 vol.-%igem Alkohol, in dem das Salz des α-Cinchonhydrins schwer, das des β-Isomeren leicht löslich ist (LÉ.; J., LÉ., *A. ch.* [9] **14**, 161). — Nadeln (aus Äther). F: 141° (v. A.), 141,5—142° (LA.), 144° (Co. v. Lö.), 144,4° (LÉ.; J., LÉ., *A. ch.* [9] **14**, 162). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Benzol, unlöslich in Wasser (J., LÉ., *A. ch.* [9] **14**, 162); leicht löslich in feuchtem, schwerer in trocknem Äther (v. A.). $[\alpha]_D^{20}$: +140,7° (absol. Alkohol; c = 1) (v. A.), +139,3° (98%iger Alkohol; c = 1) (Co. v. Lö.), +141,3° [Alkohol (D^{20}: 0,7936); c = 1] (LA.); $[\alpha]_D^{18}$: +139,8° (absol. Alkohol; c = 1) (J., LÉ., *A. ch.* [9] **14**, 162). — Beim Erhitzen des Bis-hydrojodids mit viel überschüssiger Jodwasserstoffsäure (D: 1,95) im Wasserbad entsteht Hydrojod-α-cinchonhydrin (S. 398) (LA., *M.* **22**, 163). — $C_{19}H_{24}ON_2 + HCl + 1^1/_2H_2O$ (J., LÉ., *A. ch.* [9] **14**, 163; vgl. Co. v. Lö.; v. A.; LA.). Prismen (aus Wasser). F: 212,5° (Co. v. Lö.). Sehr schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (v. A.). — $C_{19}H_{24}ON_2 + HBr + 2H_2O$. Krystalle. F: 188° (J., LÉ., *A. ch.* [9] **14**, 163). — $C_{19}H_{24}ON_2 + 2HI$. Blättchen (aus Wasser). F: 228—232° (LA.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser (LA.).

N-Nitrosoderivat $C_{19}H_{23}O_2N_3 = ON\cdot NC_7H_{11}(:CH\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_6N$. *B.* Beim Behandeln von α-Cinchonhydrin-mono-hydrochlorid in verd. Salzsäure mit Natriumnitrit unter Eiskühlung (LANGER, *M.* **22**, 166). — Amorphes Pulver. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin. Gibt die LIEBERMANNsche Nitroso-Reaktion.

b) ***Höherschmelzende Form, β-Cinchonhydrin*** $C_{19}H_{24}ON_2$, Formel I oder II (S. 403). *B.* Neben α-Cinchonhydrin und anderen Verbindungen beim Kochen von Hydrobromcinchonin mit 85%igem Alkohol (LÉGER, *C. r.* **169** [1919], 798; *Bl.* [4] **27** [1920], 58; JUNGFLEISCH, LÉGER, *A. ch.* [9] **14** [1920], 159, 165; vgl. J., L., *C. r.* **118**, 30). Das von CORDIER v. LÖWENHAUPT, *M.* **19**, 467, 473 beim Kochen von Hydrobromcinchonin mit alkoh. Kalilauge oder Silbernitrat neben α-Cinchonhydrin und anderen Verbindungen erhaltene „ε-Cinchonin" dürfte unreines β-Cinchonhydrin gewesen sein (vgl. SKRAUP, *M.* **20**, 574). — Trennung von α-Cinchonhydrin s. bei diesem. — Nadeln (aus Äther). F: 155,8° (korr.); leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Wasser; in krystallisiertem Zustande schwer löslich in Äther; $[\alpha]_D^{17}$: +72,2° (absol. Alkohol; c = 1) (L., *Bl.* [4] **27** [1920], 62; J., L., *A. ch.* [9] **14**, 165). — $C_{19}H_{24}ON_2 + HCl + 1^1/_2H_2O$. Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser (J., L., *A. ch.* [9] **14**, 166).

2. ***[5-Äthyl-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol*** $C_{19}H_{24}ON_2$, s. nebenstehende Formel[1]). Tritt in zwei als Hydrocinchonin und Hydrocinchonidin bezeichneten diastereoisomeren Formen auf, die sich durch die räumliche Anordnung an den beiden mit * bezeichneten Kohlenstoffatomen unterscheiden[2]). Zur Stereochemie der Cinchonin-Cinchonidin-Reihe vgl. RABE, *A.* **373** [1910], 89; **492** [1931], 250; **514** [1934], 62.

$C_2H_5\cdot HC—CH—CH_2$ | CH_2 | CH_2 | $H_2C—N—\overset{*}{C}H\cdot \overset{*}{C}H(OH)\cdot$ [Chinolyl-Ring, N] (Chld … Ch)

a) ***[5-Äthyl-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol vom Schmelzpunkt 268-269° (sterisch dem Cinchonin entsprechend), Dihydrocinchonin, Hydrocinchonin, Cinchotin*** (von JUNGFLEISCH, LÉGER, *Bl.* [2] **49**, 747 als Cinchonifin beschrieben) $C_{19}H_{24}ON_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. RABE, *A.* **364**, 335; **365**, 360.

$C_2H_5\cdot HC—CH—CH_2$ | CH_2 | CH_2 | $H_2C—N—CH\cdot CH(OH)\cdot$ [Chinolyl-Ring, N]

V. und *Darst.* Kommt als Begleiter des Cinchonins (Syst. No. 3513) in der Chinarinde vor (vgl. CAVENTOU, WILLM, *C. r.* **69**, 284; *A. Spl.* **7**, 249; HESSE, *A.* **166**, 256; **300**, 42; SKRAUP, *A.* **197**, 363; FORST, BÖHRINGER, *B.* **14**, 1266; **15**, 520; JUNGFLEISCH, LÉGER, *C. r.* **132**, 828; *Bl.* [3] **25**, 881), in relativ größeren Mengen in der Rinde von Remijia Purdieana

---

[1]) Veränderungen im Chinolin-Rest des Moleküls werden in diesem Handbuch durch das Präfix Ch, solche im Chinuclidin-Rest durch das Präfix Chld ausgedrückt.

[2]) Die beiden anderen aus der verschiedenen Anordnung an den mit * bezeichneten Kohlenstoffatomen sich ergebenden Isomeren, das durch die räumliche Lage des Hydroxyls sich von Hydrocinchonin unterscheidende Epihydrocinchonin und das entsprechende Epimere des Hydrocinchonidins, das Epihydrocinchonidin, wurden nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von RABE und Mitarbeitern, *A.* **492**, 243 dargestellt.

(HESSE, *A.* **300**, 45). — Isolierung aus der Rinde von Remijia Purdieana: HESSE, *A.* **300**, 45. Trennung des Hydrocinchonins von Cinchonin mittels der Bis-hydrojodide: PUM, *M.* **16**, 70; Trennung durch Erhitzen mit mäßig verdünnter Schwefelsäure, die nur Hydrocinchonin unverändert läßt: J., LÉ., *Bl.* [2] **49**, 747; [3] **25**, 881; vgl. a. H., *A.* **260**, 213, 220; Trennung durch Behandlung mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung, wobei Cinchonin rasch, Hydrocinchonin nur allmählich oxydiert wird: CA., W., *C. r.* **69**, 284; *A. Spl.* **7**, 247; vgl. a. F., Bö., *B.* **14**, 1268.

Prismen oder Schuppen (aus Alkohol). F: 268° (unkorr.) (CAVENTOU, WILLM, *C. r.* **69**, 285; *A. Spl.* **7**, 249), 268—269° (unkorr.) (HESSE, *A.* **300**, 46), 277,3° (korr.) (SKRAUP, *A.* **197**, 369; **300**, 357), 278° (korr.) (JUNGFLEISCH, LÉGER, *C. r.* **132**, 410; *Bl.* [3] **25**, 878). Löslich bei 16° in 1360 Tln. Wasser, ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, löslich bei 20° in 534 Tln. Äther (H., *A.* **166**, 255). Löslich bei 20° in 220 Tln. absol. Alkohol (v. ARLT, *M.* **20**, 430). 1 l 90%iger Alkohol löst bei 15° 7,25 g (CA., W.). Viel schwerer löslich in Chloroform + Alkohol als Cinchonin (H., *A.* **300**, 46). $[\alpha]_D^{17}$: +199,5° (absol. Alkohol; c = 0,6) (J., L.); $[\alpha]_D^{15}$: +204,5° (absol. Alkohol; c = 0,6), +188,2° (2 Vol. Chloroform + 1 Vol. absol. Alkohol; c = 5) (H., *A.* **300**, 46); $[\alpha]_D^{17}$: +227,7° (1 Mol Base + 4 Mol HCl in Wasser; c = 1), +226,2° (1 Mol Base + 2 Mol H_2SO_4; c = 1) (J., L.); $[\alpha]_D^{15}$: +226,5° (1 Mol Base + 1 Mol H_2SO_4 in Wasser; c = 3) (H., *A.* **300**, 46); vgl. a. die Angaben bei den Salzen.

Wird von Kaliumpermanganat nur langsam angegriffen (SKRAUP, *M.* **22**, 1104). Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure bei 30° Hydrocinchoninon (Syst. No. 3571) (RABE, NAUMANN, *A.* **364**, 349), bei Siedehitze Cincholoipon (Bd. XXII, S. 11) und Cinchoninsäure (KOENIGS, HOERLIN, *B.* **27**, 2292; *A.* **347**, 161). Hydrocinchonin ist beständig gegen rauchende Salzsäure bei 85° (SK., *M.* **18**, 414), gegen Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) bei 100° (PUM, *M.* **16**, 71) und gegen 50%ige Schwefelsäure bei 100° (SK., *M.* **18**, 414); beim Stehenlassen mit konz. Schwefelsäure entsteht Hydrocinchoninschwefelsäure (S. 406) (SK., *M.* **18**, 414; HESSE, *A.* **300**, 54; SCHMID, *M.* **22**, 805). Erhitzen des bei 110° getrockneten Monohydrochlorids mit Phosphorpentachlorid in Chloroform führt zu Hydrocinchoninchlorid (S. 422) (KOE., HOE., *B.* **27**, 2291).

$C_{19}H_{24}ON_2 + HCl + 2H_2O$ (FORST, BÖHRINGER, *B.* **14**, 437). Nadeln (aus Wasser). F: 216,5° (v. ARLT, *M.* **20**, 431). 1 Tl. krystallisiertes Salz löst sich bei 10° in 47,2 Tln. Wasser (F., B., *B.* **14**, 1268). — $C_{19}H_{24}ON_2 + 2HCl$. Krystalle. Schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser (F., B., *B.* **14**, 437). Brechungsvermögen der wäßr. Lösung: v. MILLER, ROHDE, *B.* **28**, 1076. — $C_{19}H_{24}ON_2 + HBr + 2H_2O$. Krystalle (F., B., *B.* **14**, 437). — $C_{19}H_{24}ON_2 + 2HBr$. Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in starkem Alkohol (F., B., *B.* **14**, 438). — $C_{19}H_{24}ON_2 + HI + H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (F., B., *B.* **14**, 1267). F: 127° (Zers.) (v. ARLT, *M.* **20**, 431). — $C_{19}H_{24}ON_2 + 2HI$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 260—262° (Zers.) (PUM, *M.* **16**, 71), 258—259° (Zers.) (v. A.). Sehr schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (P.). — $C_{19}H_{24}ON_2 + HNO_3 + H_2O$. Tafeln (F., B., *B.* **14**, 437). — Sulfat. Das wasserfreie Salz ist sehr hygroskopisch und zieht an der Luft $2H_2O$ an (SKRAUP, *A.* **197**, 372). — $2C_{19}H_{24}ON_2 + H_2SO_4 + 2H_2O$ (HESSE, *A.* **300**, 50; JUNGFLEISCH, LÉGER, *C. r.* **132**, 411; *Bl.* [3] **25**, 879). Prismen oder Blätter (aus heißer, konzentrierter wäßriger Lösung oder aus starkem Alkohol). Löslich in 37,6 Tln. Wasser von 12°, 34,8 Tln. Wasser von 36,5°, 10,7 Tln. Wasser von 101° (J., L., *C. r.* **132**, 829; *Bl.* [3] **25**, 882). $[\alpha]_D^{15}$: +164,4° (absol. Alkohol; c = 2,5), +140,9° (Chloroform; c = 3), +154,6° (2 Vol. Chloroform + 1 Vol. absol. Alkohol; c = 3) (H.). — $2C_{19}H_{24}ON_2 + H_2SO_4 + 6H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (H.). — $2C_{19}H_{24}ON_2 + H_2SO_4 + 9H_2O$. Prismen oder Blätter (aus Wasser) (H.). — $2C_{19}H_{24}ON_2 + H_2SO_4 + 11$ oder $12H_2O$ (vgl. SKRAUP, *A.* **197**, 371; **300**, 357; F., B., *B.* **14**, 437; J., L., *C. r.* **132**, 411; *Bl.* [3] **25**, 879). Nadeln (aus Wasser), tafelförmige Prismen (aus Alkohol). Hexagonal pyramidal (WYRUBOW, *Bl.* [3] **25**, 879; *C.* **1901** I, 1355; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 908). F (wasserfrei): 195° (J., L.). 1 Tl. löst sich bei 13° in 30,5 Tln. Wasser (F., B., *B.* **14**, 1268; vgl. J., L.). Verwittert an der Luft (SK., *A.* **197**, 371; F., B., *B.* **14**, 437). — $2C_{19}H_{24}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. *B.* Aus Hydrocinchonin-monohydrochlorid und Natriumchloroplatinat in wäßr. Lösung (H.). Orangefarbene Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — $C_{19}H_{24}ON_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. *B.* Beim Mischen der schwach angesäuerten wäßrigen Lösung von Hydrocinchonin-monohydrochlorid mit Platinchlorwasserstoffsäure (H.). Gelber, flockiger Niederschlag, der auch bei längerem Verweilen in der Mutterlauge seine Form nicht ändert (Unterschied vom entsprechenden Platinsalz des Cinchonins). — $C_{19}H_{24}ON_2 + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. *B.* Beim Stehenlassen einer stark angesäuerten Lösung von Hydrocinchonin-monohydrochlorid mit Platinchlorwasserstoffsäure (H.). Orangefarbene Blätter oder Prismen. — Benzoat $C_{19}H_{24}ON_2 + C_7H_6O_2$. Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (F., B., *B.* **14**, 1267). — Oxalat $2C_{19}H_{24}ON_2 + C_2H_2O_4 + H_2O$. Nadeln oder Krystalldrusen (aus Wasser). 1 Tl. löst sich bei 10° in 86 Tln. Wasser (F., B., *B.* **14**, 1267, 1268). — Rhodanid $C_{19}H_{24}ON_2 + HSCN$. Nadeln (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in konz. Kaliumrhodanid-Lösung (F., B., *B.* **14**, 438). — Salze der d-Weinsäure: $2C_{19}H_{24}ON_2 + C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Prismen (F., B., *B.* **14**, 438). 1 Tl. löst sich bei 16° in 56,8 Tln. Wasser

(F., B., *B.* **14**, 1268). — $C_{19}H_{24}ON_2 + C_4H_6O_6 + 4H_2O$. Nadeln. 1 Tl. löst sich bei 16° in 78 Tln. Wasser (F., *B.* **14**, 1267, 1268).

O-Acetyl-hydrocinchonin $C_{21}H_{26}O_2N_2 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_9H_6N$. *B.* Durch Behandeln von Hydrocinchonin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid bei 85° (HESSE, *A.* **300**, 53). — Firnisartige Masse. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, kaum löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{15}$: +105,7° (absol. Alkohol; c = 3). Die alkoh. Lösung reagiert stark alkalisch. Leicht löslich in verd. Säuren, daraus durch Ammoniak amorph fällbar. Wird durch Alkalien rasch in Hydrocinchonin und Essigsäure gespalten. — $C_{21}H_{26}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Krystalle. Wandelt sich beim Erwärmen mit verd. Salzsäure in das folgende Salz um. — $C_{21}H_{26}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangerote Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

Hydrocinchoninschwefelsäure $C_{19}H_{24}O_4N_2S = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(O\cdot SO_3H)\cdot C_9H_6N$. Zur Formulierung vgl. GIEMSA, OESTERLIN, *B.* **64** [1931], 57. — *B.* Beim Stehenlassen einer Lösung von Hydrocinchoninsulfat in konz. Schwefelsäure (SKRAUP, *M.* **18**, 414; HESSE, *A.* **300**, 55). — Nadeln mit $1H_2O$ (aus Wasser oder 50%igem Alkohol) (H.). Schmilzt je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 220° und 245° (SK., *A.* **300**, 358). Löslich bei 15° in 714 Tln. Wasser, leicht löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in verdünntem, etwas schwerer in starkem Alkohol, unlöslich in Chloroform und Äther (H.). Die wäßr. Lösung reagiert sauer (H.). Leicht löslich in Säuren und Alkalien (H.). — Liefert bei der Oxydation mit siedender Chromschwefelsäure Cinchoninsäure (SCHMID, *M.* **22**, 805). Wird beim Erwärmen mit konz. Salzsäure im Wasserbad glatt in Hydrocinchonin und Schwefelsäure gespalten (SCH.). Ist gegen wäßr. Kalilauge bei 100° beständig; beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd in Alkohol + Amylalkohol auf 140° entsteht ein Oxyhydrocinchonin $C_{19}H_{24}O_2N_2$ (s. u.), beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd in Amylalkohol auf 184° eine Base $C_{19}H_{20}N_2$ (s. u.) (SCH.). — $C_{19}H_{24}O_4N_2S + HCl + 5H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (H.). — $2C_{19}H_{24}O_4N_2S + H_2SO_4 + 8H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser; $[\alpha]_D^{15}$: +142,0° (Wasser; c = 3)(H.). — $2C_{19}H_{24}O_4N_2S + 2HCl + PtCl_4 + 6H_2O$. Orangefarbene Prismen. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (H.).

Verbindung $C_{19}H_{24}O_2N_2$, Oxyhydrocinchonin, Oxycinchotin. *B.* Beim Erhitzen von Hydrocinchoninschwefelsäure mit Kaliumhydroxyd in Alkohol + Amylalkohol auf 140° (SCHMID, *M.* **22**, 811). — Nur als Sirup erhalten. Wird durch siedende Chromschwefelsäure zu Cinchoninsäure oxydiert. — $C_{19}H_{24}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 105°). Gelbes, amorphes Pulver. — Pikrat $C_{19}H_{24}O_2N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. F: 156°.

Verbindung $C_{19}H_{20}N_2$. *B.* Beim Erhitzen von Hydrocinchoninschwefelsäure mit Kaliumhydroxyd und Amylalkohol auf 184° (SCH., *M.* **22**, 809). — Pikrat $C_{19}H_{20}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Hellgelbes, undeutlich krystallinisches Pulver. F: 183°.

Hydrocinchonin-Chld-hydroxymethylat $C_{20}H_{28}O_2N_2 = (HO)(CH_3)NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_6N$. — Jodid $C_{20}H_{27}ON_2\cdot I$. *B.* Aus Hydrocinchonin und Methyljodid beim Erwärmen in Methanol + Chloroform im Rohr auf 50° (v. ARLT, *M.* **20**, 433) oder beim Stehenlassen in absol. Alkohol + Chloroform im Dunkeln (KOENIGS, BERNHART, IBELE, *B.* **40**, 2879). Farblose Prismen (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol). F: 244—246° (v. A.), 270° (Zers.) (K., B., I.). Sehr leicht löslich in 50%igem Alkohol, leicht in heißem Alkohol und Wasser (v. A.). Wird durch Behandeln mit kalter Kalilauge (FORST, BÖHRINGER, *B.* **14**, 436) oder Kochen mit Soda-Lösung (v. A.) nicht zersetzt. Liefert beim Kochen mit verd. Essigsäure bei Gegenwart von Natriumacetat N-Methyl-cinchotintoxin (Syst. No. 3570) (K., B., I.).

Hydrocinchonin-Ch-hydroxymethylat $C_{20}H_{28}O_2N_2 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_6N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid $C_{20}H_{27}ON_2\cdot I + HI$. *B.* Beim Erhitzen von Hydrocinchonin-monohydrojodid mit Methyljodid in Methanol + Chloroform im Wasserbad (v. ARLT, *M.* **20**, 434). Gelbe, wasserfreie Prismen (aus Methanol) (v. A.); gelbe Krystalle mit $1H_2O$ (aus Wasser), die bei 242—243° schmelzen (SCHÖPF, *A.* **465** [1928], 124). Löst sich in siedender Soda-Lösung mit brauner Farbe und erleidet bei etwas längerem Kochen tiefere Zersetzung (Unterschied von Hydrocinchonin-Chld-jodmethylat) (v. A.).

[5-(α-Chlor-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol, Hydrochlorcinchonin[1] $C_{19}H_{23}ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Cinchonin-hydrochlorid bei mehrwöchigem Stehenlassen mit Salzsäure (bei —17° gesättigt) (COMSTOCK, KOENIGS, *B.* **20**, 2519), beim Erhitzen mit der gleichen Salzsäure im Rohr auf 140—150° (ZORN, *J. pr.* [2] **8**, 280; KONEK v. NORWALL, *M.* **16**, 331; SKRAUP, *M.* **20**, 583; vgl. HESSE, *A.* **205**, 348; **276**, 112), mit rauchender Salzsäure auf

$CH_3\cdot CHCl\cdot HC—CH—CH_2$; CH_2; CH_2; $H_2C—N—CH\cdot CH(OH)\cdot C_9H_6N$ (Chinolyl-Ring)

[1]) Auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von GOODSON, *Soc.* **1935**, 1094 ist diese Verbindung als ein Gemisch zweier diastereoisomerer Formen mit überwiegendem Gehalt an dem einen Isomeren zu betrachten.

85° (H., *A.* **276**, 109) oder mit Salzsäure (D: 1,16) auf 80° (v. ARLT, *M.* **20**, 426). Beim Erhitzen von Apocinchonin (S. 417) mit Salzsäure (bei —17° gesättigt) im Rohr auf 140° (H., *A.* **205**, 348; **276**, 112; vgl. SK., *M.* **20**, 583). Aus α- oder β-Isocinchonin (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4495) beim Erhitzen mit Salzsäure (bei 0° gesättigt) im Rohr auf 140—150° (H., *A.* **276**, 101; vgl. SK., *M.* **20**, 582), in geringer Menge beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter gewöhnlichem Druck auf 100° (SK., ZWERGER, *M.* **25**, 898, 903). — Nadeln (aus Alkohol). F: 212—213° (Co., KOE.), 213° (SK.). Löslich in ca. 100 Tln. siedendem absolutem Alkohol (SK.), schwer löslich in Äther und Chloroform, fast unlöslich in Wasser (H., *A.* **205**, 349). $[\alpha]_D^{15}$: +211° (97 vol.-%iger Alkohol; c = 0,5) (OUDEMANS, *R.* **1**, 180); $[\alpha]_D^{15}$: +205,4° (97 vol.-%iger Alkohol; c = 0,5), +208,0° (1 Mol Base + 3 Mol HCl in Wasser; c = 2) (H., *A.* **205**, 349). Über den Einfluß von Säuren auf das Drehungsvermögen vgl. OUDEMANS. Unlöslich in Natronlauge, sehr leicht löslich in verd. Säuren (H., *A.* **205**, 349). — Wandelt sich beim Erhitzen mit bei 0° gesättigter Salzsäure im Rohr auf 100° in Hydrochlor-α-isocinchonin (Syst. No. 4495) um (SK., ZW.). Beim Erhitzen des Bis-hydrochlorids mit Wasser im Rohr auf 140—150° entstehen α-Isocinchonin und Apocinchonin (SK., *M.* **20**, 576; vgl. H., *A.* **276**, 116). Liefert beim Stehenlassen mit konz. Schwefelsäure Hydrochlorcinchoninschwefelsäure (s. u.) (H., *A.* **276**, 112). Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge erhält man ein Basengemisch, aus dem neben Apocinchonin hauptsächlich α-Isocinchonin isoliert wurde; erfolgt die Zersetzung durch Kochen mit Silbernitrat-Lösung in Gegenwart von Salpetersäure, so bildet sich mehr Apocinchonin als α-Isocinchonin (v. ARLT, *M.* **20**, 442, 446; SK., *M.* **22**, 269, 273; vgl. a. LANGER, *M.* **22**, 169). — $C_{19}H_{23}ON_2Cl + HCl + H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol; $[\alpha]_D^{15}$: +165,9° (Wasser; c = 0,005) (OU., *R.* **1**, 181). — $C_{19}H_{23}ON_2Cl + 2HCl$. Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich gegen 264—265° (Ko. v. N., *M.* **16**, 331). Schwer löslich in kaltem (ZORN), löslich in 5 Tln. siedendem Wasser (SK., *M.* **20**, 582), sehr schwer löslich in salzsäurehaltigem Wasser (Z.), unlöslich in Alkohol und Äther (H., *A.* **276**, 110). $[\alpha]_D^{15}$: +185,9° (Wasser; c = 3), 187° (1 Mol Salz + 1 Mol Chlorwasserstoff in Wasser; c = 2) (H., *A.* **276**, 110); $[\alpha]_D^{15}$: +185,0° (Wasser; c = 0,02) (OU.). — $C_{19}H_{23}ON_2Cl + 2HBr$. Wasserfreie(?) Krystalle (OU.). — $C_{19}H_{23}ON_2Cl + 2HI + H_2O$. Schwefelgelbe Prismen. Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser (H., *A.* **276**, 111). — $C_{19}H_{23}ON_2Cl + HClO_3$. $[\alpha]_D^{15}$: +155,3° (Wasser; c = 0,005) (OU.). — $C_{19}H_{23}ON_2Cl + HClO_4 + xH_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Sehr schwer löslich in Wasser (OU.). — $2C_{19}H_{23}ON_2Cl + H_2SO_4 + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol; $[\alpha]_D^{15}$: +156,6° (Wasser; c = 0,005) (OU.). — $C_{19}H_{23}ON_2Cl + HNO_3$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol; $[\alpha]_D^{15}$: +173,5° (Wasser; c = 0,005) (OU.). — $C_{19}H_{23}ON_2Cl + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelber, krystallinischer Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser und Salzsäure (H., *A.* **276**, 111). — Oxalat $C_{19}H_{23}ON_2Cl + C_2H_2O_4 + xH_2O$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (OU.).

$CH_3 \cdot CH \cdot HC—CH—CH_2$; CH_2 ; CH_2 ; $H_2C—N—CH \cdot CH \cdot C_9H_6N$; O (Formel des α- bzw. β-Isocinchonins)

Hydrochlorcinchoninschwefelsäure $C_{19}H_{23}O_4N_2SCl = NC_7H_{11}(CHCl \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot SO_3H) \cdot C_9H_6N$. Zur Formulierung vgl. GIEMSA, OESTERLIN, *B.* **64** [1931], 57. — Beim Stehenlassen einer Lösung von Hydrochlorcinchonin in konz. Schwefelsäure (HESSE, *A.* **276**, 112). — Prismen. F: 227° (H.). Schwer löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in Wasser, unlöslich in Äther; leicht löslich in Säuren, kaum löslich in Ammoniak, leichter in Natronlauge (H.). — $C_{19}H_{23}O_4N_2SCl + HCl + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (H.). — $C_{19}H_{23}O_4N_2SCl + HI + 2^1/_2H_2O$. Goldglänzende Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser (H.). — $2C_{19}H_{23}O_4N_2SCl + H_2SO_4 + 8H_2O$. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in siedendem Wasser (H.). — $C_{19}H_{23}O_4N_2SCl + HCl + AuCl_3$. Goldglänzende Nadeln (H.). — $2C_{19}H_{23}O_4N_2SCl + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Hellorangefarbene Nadeln. Schwer löslich in Wasser (H.).

[5-Chlor-5-(α-chlor-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol, Apocinchonindichlorid, Allocinchonindichlorid $C_{19}H_{22}ON_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Apocinchonin (Allocinchonin) (S. 417) in konz. Salzsäure mit Chlor im Wasserbad (SKRAUP, ZWERGER, *M.* **25**, 905). — Krystalle (aus Alkohol). F: 205—206°. — Bis-hydrochlorid. Krystalle (aus Wasser + Alkohol). Aus Wasser nicht krystallisierbar. F: 228—230° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol.

$CH_3 \cdot CHCl \cdot ClC—CH—CH_2$; CH_2 ; CH_2 ; $H_2C—N—CH \cdot CH(OH) \cdot C_9H_6N$

[5-(α.β-Dichlor-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol, Cinchonindichlorid $C_{19}H_{22}ON_2Cl_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Cinchonin in salzsaurer Lösung mit Chlor unter Kühlung (COMSTOCK, KOENIGS, *B.* **25**, 1543) oder in der Wärme (LAURENT, *A. ch.* [3] **24**, 304; *J.* **1847/48**,

$CH_2Cl \cdot CHCl \cdot HC—CH—CH_2$; CH_2 ; CH_2 ; $H_2C—N—CH \cdot CH(OH) \cdot C_9H_6N$

618; vgl. SKRAUP, ZWERGER, *M.* **25**, 904). — Krystalle (aus Alkohol + Chloroform), mikroskopische Nadeln (aus Alkohol). Sintert, langsam erhitzt, bei 212° und schmilzt bei 215—217°; in einem auf 200° vorgewärmten Bade schmilzt die kalt bereitete Verbindung bei 217—218°, die warm bereitete bei 214—215° (S., Z.). — Gibt bei der Destillation mit Kaliumhydroxyd eine chlorfreie, wie Chinolin riechende Base (L.). — $C_{19}H_{22}ON_2Cl_2 + 2HCl$. Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser, löslich in 50 Tln. Alkohol (L.). — $C_{19}H_{22}ON_2Cl_2 + 2HBr$. Nadeln. Schwer löslich (L.). — Nitrat. Tetraeder (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser (L.). — $C_{19}H_{22}ON_2Cl_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Blaßgelbes Pulver (L.).

$CH_3\cdot CHBr\cdot HC$—CH—CH_2, CH_2, CH_2, H_2C—N—$CH\cdot CH(OH)\cdot C_9H_6N$

[5-(α-Brom-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol, Hydrobromcinchonin $C_{19}H_{23}ON_2Br$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution und Konfiguration vgl. JUNGFLEISCH, LÉGER, *A. ch.* [9] **14** [1920], 185. — *B.* Aus Cinchonin-bis-hydrobromid durch Einw. von Bromwasserstoffsäure (bei —17° gesättigt) bei Zimmertemperatur (COMSTOCK, KOENIGS, *B.* **20**, 2520), im Rohr bei 100° (SKRAUP, *A.* **201**, 324) oder Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure (Kp: 126°) im Wasserbad (CORDIER v. LÖWENHAUPT, *M.* **19**, 461). Beim Erhitzen von α-Isocinchonin (Syst. No. 4495) (SK., ZWERGER, *M.* **25**, 903) oder β-Isocinchonin (Syst. No. 4495) (SK., *M.* **21**, 519; vgl. LÉGER, *Bl.* [4] **23** [1918], 134; JUNGFLEISCH, LÉGER, *A. ch.* [9] **14**, 111) mit einem Gemisch gleicher Teile konstant siedender und bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure. Beim Behandeln von Apocinchonin (S. 417) mit Brom in Alkohol + Chloroform (ZWERGER, *M.* **24**, 127). — Schuppen (aus Alkohol). F: 182° (LANGER, *M.* **22**, 153), 185° (Co. v. Lö.), 187° bis 188° (SK., Z., *M.* **25**, 903). Löslich in 270 Tln. kaltem absolutem Alkohol (SK., *M.* **21**, 519). — Bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht Cinchoninsäure (COM., KOE.). Silberoxyd wirkt erst beim Kochen auf die wäßr. Suspension des Hydrobromcinchonins unter Bildung von Silberbromid und Abscheidung von Silber (COM., KOE.). Beim Kochen von Hydrobromcinchonin bezw. seinem Bis-hydrobromid mit wasserhaltigem Alkohol oder mit alkoh. Kalilauge entstehen α-Isocinchonin, Apocinchonin und α- und β-Cinchonhydrin (S. 403) (J., LÉ., *A. ch.* [9] **14** [1920], 159; vgl. COM., KOE.; J., LÉ., *C. r.* **118**, 30; Co. v. Lö.; LA.). Auch beim Erhitzen von Hydrobromcinchonin bezw. seinem Bis-hydrobromid mit Silbernitrat in wäßr. Alkohol bilden sich Apocinchonin (LA.), α-Isocinchonin und α-Cinchonhydrin (Co. v. Lö.). Das von CORDIER v. LÖWENHAUPT (*M.* **19**, 467, 473) bei der Spaltung mit alkoh. Kalilauge oder Silbernitrat erhaltene „ε-Cinchonin" dürfte unreines β-Cinchonhydrin gewesen sein (vgl. SK., *M.* **20**, 574; J., LÉ., *A. ch.* [9] **14**, 165). Quantitativer Verlauf der Zersetzung mit alkoh. Kalilauge oder mit salpetersäurehaltiger Silbernitrat-Lösung: SK., *M.* **22**, 275, 276. — $C_{19}H_{23}ON_2Br + 2HBr$. Sechsseitige Platten (aus verd. Alkohol). F: 242—243° (Z., *M.* **24**, 128). Löslich in 57 Tln. kaltem Wasser (SK., *M.* **21**, 520), schwer löslich in kaltem Alkohol (Z.), unlöslich in verd. Bromwasserstoffsäure (SK., *A.* **201**, 325).

I. $CH_2Br\cdot CHBr\cdot HC$—CH—CH_2, CH_2, CH_2, H_2C—N—$CH\cdot CH(OH)\cdot C_9H_6N$

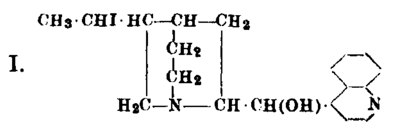
[5-(α.β-Dibrom-äthyl)-chinuclidyl-(2)][-chinolyl-(4)]-carbinol, Cinchonindibromid $C_{19}H_{22}ON_2Br_2$, Formel I. *B.* Ein Gemisch von zwei diastereoisomeren Formen des Cinchonindibromids entsteht beim Behandeln von Cinchonin mit 2 Mol Brom in Chloroform + Alkohol unter Kühlung; das Bis-hydrobromid der α-Form wird aus wäßr. Lösung durch einen kleinen Überschuß von Bromwasserstoffsäure schon in der Wärme ausgeschieden; das Salz der β-Form scheidet sich aus, wenn man die Mutterlauge bis zur Krystallisation einengt, heiß filtriert und erkalten läßt (COMSTOCK, KOENIGS, *B.* **17**, 1995; **19**, 2854; **20**, 2515). α- und β-Cinchonindibromid entstehen auch beim Behandeln einer Lösung von Cinchonin in 80%iger Essigsäure und 45%iger Bromwasserstoffsäure (etwas über 2 Mol HBr) mit 2 Atomen Brom (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] **68**, 428; **71**, 21; vgl. a. CH., *J. pr.* [2] **63**, 344, 346). Ältere Literatur über Cinchonindibromid: LAURENT, *A.* **72**, 305; *J.* **1849**, 376; STRECKER, *A.* **123**, 380; KOPP, *Ar.* **209**, 35; *J.* **1876**, 822.

α) **α-Form, α-Cinchonindibromid** $C_{19}H_{22}ON_2Br_2$, Formel I (s. o.). Krystalle mit $1H_2O$ (aus Alkohol + Schwefelkohlenstoff, Alkohol + Chloroform oder Alkohol + Wasser) (COMSTOCK, KOENIGS, *B.* **17**, 1995; **20**, 2515); Pyramiden mit $1H_2O$ (aus Alkohol) (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] **71**, 22). Rhombisch (MUTHMANN, *B.* **25**, 1540). Wird bei 100° wasserfrei; bräunt sich gegen 180° und zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen (Co., K., *B.* **20**, 2515, 2516). Schwer löslich in siedendem Alkohol sowie in den meisten neutralen Lösungsmitteln (Co., K., *B.* **17**, 1995). $[\alpha]_D^{17}$: +179,4° (2 Vol. Chloroform + 1 Vol. 96%iger Alkohol; c = 2) (CH., *J. pr.* [2] **71**, 22). — Gibt bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure Cinchoninsäure (Co., K., *B.* **17**, 1996). Addiert Brom in Alkohol + Schwefelkohlenstoff unter Bildung der Verbindung $C_{19}H_{22}ON_2Br_2 + 2Br$ (S. 409) (BURACZEWSKI,

DZIURZYŃSKI, *C.* **1909** II, 2084). Beim Behandeln von α-Cinchonindibromid mit überschüssigem Brom und 50%igem Eisessig-Bromwasserstoff (CH., *J. pr.* [2] **71**, 28) oder von α-Cinchonindibromid-bis-hydrobromid in wäßr. Lösung mit 2 Atomen Brom (CH., *J. pr.* [2] **68**, 430) erhält man das Perbromid $C_{19}H_{22}ON_2Br_2 + 2HBr + 2Br$ (s. u.). Liefert beim Stehenlassen mit konz. Schwefelsäure Cinchonindibromidschwefelsäure (Krystalle aus salzsäurehaltigem Wasser; schwer löslich in kaltem Wasser und verd. Säuren, leicht in verd. Alkalien; zerfällt beim Erhitzen mit verd. Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 120—130° wieder in α-Cinchonindibromid und Schwefelsäure) (Co., K., *B.* **19**, 2855; vgl. CH., *J. pr.* [2] **71**, 29). Die Lösung von α-Cinchonindibromid in verd. Schwefelsäure scheidet beim Erwärmen mit Silbernitrat allmählich Silberbromid ab (Co., K., *B.* **17**, 1996). Beim Behandeln mit heißer alkoholischer Kalilauge entsteht zunächst Bromcinchonin (S. 437) (CH., *J. pr.* [2] **68**, 430; **71**, 23), dann Dehydrocinchonin (S. 448) (Co., K., *B.* **19**, 2856; CH., *J. pr.* [2] **63**, 348; vgl. STRECKER, *A.* **123**, 380). — $C_{19}H_{22}ON_2Br_2 + 2Br$. *B.* Beim Versetzen der kalten alkoholischen Lösung von Cinchonin oder α-Cinchonindibromid mit Brom in Schwefelkohlenstoff (BU., DZ., *C.* **1909** II, 2083, 2084). Hellgelbes Pulver. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln nicht ohne Zersetzung löslich. Spaltet leicht 2 Atome Brom ab unter Rückbildung von α-Cinchonindibromid. — $C_{19}H_{22}ON_2Br_2 + 2HBr$ (Co., K., *B.* **19**, 2855). Nadeln oder Prismen. Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser (CH., *J. pr.* [2] **71**, 27). — $C_{19}H_{22}ON_2Br_2 + 2HBr + 2Br$. Gelbe, mikroskopische Nadeln oder Prismen (CH., *J. pr.* [2] **71**, 28). Spaltet an der Luft Brom ab; beim Stehenlassen mit Wasser bildet sich Bromwasserstoff; beim Behandeln mit verdünnter schwefliger Säure erhält man α-Cinchonindibromid-bis-hydrobromid (CH., *J. pr.* [2] **63**, 345, 346). — $C_{19}H_{22}ON_2Br_2 + 2HNO_3 + H_2O$. Nadeln oder linsenförmige Krystalle. Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser, sehr schwer löslich in Salpetersäure (CH., *J. pr.* [2] 71, 26). — $C_{19}H_{22}ON_2Br_2 + 2HBr + HgBr_2$. *B.* Aus dem Hydrobromid-Perbromid und Quecksilber in Gegenwart von etwas Wasser (CH., *J. pr.* [2] **63**, 346). Mikroskopische Nadeln. — $C_{19}H_{22}ON_2Br_2 + 2HCl + PbCl_4 + 2H_2O$. Gelbe, mikroskopische Nadeln (CH., *J. pr.* [2] **74**, 166).

β) **β-Form, β-Cinchonindibromid** $C_{19}H_{22}ON_2Br_2$, Formel I (S. 408). Krystallisiert wasserfrei in lanzettförmigen Blättchen (COMSTOCK, KOENIGS, *B.* **25**, 1540), in Nadeln (aus Alkohol) (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] **71**, 22). Bräunt sich gegen 190° und zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen (Co., K., *B.* **20**, 2516). Verhält sich gegen Lösungsmittel wie das α-Isomere (Co., K., *B.* **20**, 2516). $[\alpha]_D^{17}$: +107,5° (2 Vol. Chloroform + 1 Vol. 96%iger Alkohol; c = 1) (CH.). — Einw. von Schwefelsäure: CH., *J. pr.* [2] 71, 29. Wird durch Kochen mit Alkohol teilweise unter Abspaltung von Bromwasserstoff und Bildung von Bromcinchonin (S. 437) zersetzt (CH.). Liefert bei kurzer Einw. von heißer alkoholischer Kalilauge Bromcinchonin (CH., *J. pr.* [2] **71**, 24), bei längerer Einw. Dehydrocinchonin (Co., K., *B.* **20**, 2516). — $C_{19}H_{22}ON_2Br_2 + 2HBr$. Gelbliche, oktaederähnliche Krystalle (CH.). — $C_{19}H_{22}ON_2Br_2 + 2HNO_3 + H_2O$. Tafeln (CH.).

[5-(α-Jod-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol, Hydrojodcinchonin und Hydrojodapocinchonin $C_{19}H_{23}ON_2I$, Formel I. Zur Konstitution und Konfiguration von Hydrojodcinchonin und Hydrojodapocinchonin vgl. JUNGFLEISCH, LÉGER, *A. ch.* [9] **14** [1920], 185.



α) **Hydrojodcinchonin** $C_{19}H_{23}ON_2I$, Formel I. *B.* Bei der Einw. von Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) auf Cinchonin (LIPPMANN, FLEISSNER, *B.* **24**, 2828; PUM, *M.* **12**, 583) oder Cinchonin-bis-hydrojodid (HLAVNIČKA, *M.* **22**, 194) im Wasserbad. Beim Erhitzen von α-Isocinchonin-bis-hydrojodid mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) im Wasserbad (SKRAUP, ZWERGER, *M.* **21**, 539; vgl. PUM, *M.* **13**, 687). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 153° bis 156° (korr.) (JUNGFLEISCH, LÉGER, *A. ch.* [9] **14** [1920], 136), 158—160° (Zers.) (LI., F., *B.* **24**, 2829; *M.* **12**, 662), 162—163° (S., Z.). Löslich bei Zimmertemperatur in 57 Tln. absol. Alkohol (S., Z.), sehr schwer löslich in Äther (LI., F., *B.* **24**, 2829). — Beim Erhitzen des Bis-hydrojodids mit Wasser im Rohr auf 150—160° entstehen Cinchonin, α-Isocinchonin und Apocinchonin (LI., F., *M.* **14**, 371; *B.* **26**, 2005; vgl. P., *M.* **15**, 450). Beim Kochen des Bis-hydrojodids mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge bilden sich α-Isocinchonin, Apocinchonin (S. 417) (S., Z., *M.* **21**, 540; vgl. P., *M.* **13**, 676, 688; **15**, 447; S., *M.* **20**, 573) und α- und β-Cinchonhydrin (J., LÉ., *A. ch.* [9] **14**, 137). α-Isocinchonin, Apocinchonin und α-Cinchonhydrin erhält man auch bei der Zersetzung von Hydrojodcinchonin bezw. seinem Bis-hydrojodid in verd. Alkohol oder schwefelsäurehaltigem Wasser mit Silbernitrat (LANGER, *M.* **22**, 167; HLAVNIČKA, *M.* **22**, 194; vgl. P., *M.* **13**, 680; S., *M.* **20**, 573). Quantitativer Verlauf der Spaltung mit alkoh. Kalilauge und mit wäßrig-alkoholischer Silbernitrat-Lösung: S., *M.* **22**, 279, 281. Beim Kochen mit wäßr. Phosphorsäure erhält man als Hauptprodukt Apocinchonin (KOENIGS, HÖPPNER, *B.* **31**, 2360). — $C_{19}H_{23}ON_2I + 2HCl$. Nadeln (LI., F.,

M. **13**, 432). — $C_{19}H_{23}ON_2I + HI$. *B.* Beim Versetzen von Hydrojodcinchonin in wäßr. Suspension mit verd. Jodwasserstoffsäure bis zur neutralen Reaktion (Li., F., *M.* **13**, 431) oder beim Behandeln des Bis-hydrojodids mit alkoh. Ammoniak (P., *M.* **12**, 584). Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich am Licht gelb bis braun (P., *M.* **12**, 584). F: 187—190° (P., *M.* **12**, 585; Li., F., *M.* **13**, 431). Löslich in 10—12 Tln. siedendem absolutem Alkohol (P., *M.* **12**, 584). — $C_{19}H_{23}ON_2I + 2HI + H_2O$ (J., Lé., *A. ch.* [9] **14**, 135). Hellgelbe Prismen (aus verd. Alkohol). Bräunt sich am Licht (P., *M.* **12**, 583). F: 230° (Zers.) (P., *M.* **12**, 583; Li., F., *M.* **12**, 662). Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser (Li., F., *B.* **24**, 2828). Löslich in ca. 10 Tln. heißem 50%igem Alkohol (P., *M.* **12**, 583); löslich in 51 Tln. kaltem, in 11 Tln. heißem 50%igem Alkohol (S., Z., *M.* **21**, 539). — $2C_{19}H_{23}ON_2I + 2HI + H_2SO_4$. Krystalle (P., *M.* **12**, 586). — $C_{19}H_{23}ON_2I + HI + HNO_3$. Gelbliche Krystalle (aus 25%igem Alkohol) (P., *M.* **12**, 585). — $C_{19}H_{23}ON_2I + 2HNO_3$. Nadeln (aus Wasser) (Li., F., *M.* **13**, 432). — $C_{19}H_{23}ON_2I + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln (Li., F., *M.* **12**, 663).

β) **Hydrojodapocinchonin, Hydrojodallocinchonin** $C_{19}H_{23}ON_2I$, Formel I (S. 409). *B.* Beim Erhitzen von Apocinchonin (Hlavnička, *M.* **22**, 198; vgl. Pum, *M.* **13**, 683) oder von β-Isocinchonin (Skraup, Zwerger, *M.* **21**, 540; vgl. Léger, *Bl.* [4] **23** [1918], 240; Jungfleisch, Léger, *A. ch.* [9] **14** [1920], 115, 118) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) im Wasserbad. — F: 154° (S., Z., *M.* **21**, 540). 1 Tl. löst sich bei Zimmertemperatur in 46 Tln. Alkohol (S., Z., *M.* **21**, 540). Beim Kochen des Bis-hydrojodids mit alkoh. Kalilauge entstehen α-Isocinchonin, Apocinchonin (S., Z., *M.* **21**, 540; H.) und α-Cinchonhydrin (J., L., *A. ch.* [9] **14**, 120). — $C_{19}H_{23}ON_2I + 2HI + H_2O$ (J., L., *A. ch.* [9] **14**, 116). Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 227° (H.), 229—230° (S., Z., *M.* **21**, 540). Löslich bei Zimmertemperatur in 80 Tln. 53 vol.-%igem Alkohol (H.); 1 Tl. löst sich in 46 Tln. kaltem und in 10,8 Tln. heißem 50%igem Alkohol (S., Z.).

b) ***[5-Äthyl-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol vom Schmelzpunkt 229—230°, Dihydrocinchonidin, Hydrocinchonidin, Cinchamidin*** $C_{19}H_{24}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

$C_2H_5 \cdot HC$—CH—CH_2 | CH_2 | CH_2 | H_2C—N——CH·CH(OH)·C_9H_6N

V. und *Darst.* Kommt als Begleiter des Cinchonidins (S. 437) in der Chinarinde vor (vgl. Forst, Böhringer, *B.* **14**, 1270; **15**, 520; Hesse, *B.* **14**, 1683; *A.* **214**, 1). — Gewinnung aus der Chinarinde: Hesse, *A.* **214**, 2. Trennung des Hydrocinchonidins von Cinchonidin durch Behandlung mit Kaliumpermanganat, das Cinchonidin oxydiert, während Hydrocinchonidin unverändert bleibt: F., B., *B.* **15**, 520.

Blättchen (aus verd. Alkohol), Prismen (aus starkem Alkohol). F: 229—230° (unkorr.) (Hesse, *A.* **214**, 4). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, sehr schwer in siedendem Chloroform; in Alkohol viel schwerer löslich als Cinchonidin (H., *A.* **214**, 5), leichter als Dihydrocinchonin (Forst, Böhringer, *B.* **14**, 1270). $[\alpha]_D^{15}$: —98,4° (97 vol.-%iger Alkohol; c = 2) (H., *A.* **214**, 15). Die Lösung in verd. Schwefelsäure fluoresciert nicht (H., *A.* **214**, 5). Die alkoh. Lösung reagiert alkalisch (H., *A.* **214**, 6). — Gibt bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure Cinchoninsäure (F., B., *B.* **15**, 520). Entfärbt in schwefelsaurer Lösung Kaliumpermanganat erst nach einiger Zeit (H., *A.* **214**, 4). Beim Schmelzen von saurem schwefelsaurem Hydrocinchonidin erfolgt Umlagerung zu Hydrocinchotoxin (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3570) (H., *A.* **214**, 13; vgl. H., *A.* **243**, 150). Gibt mit Chlor und überschüssigem Ammoniak keine Färbung (H., *A.* **214**, 5). Schmeckt bitter; die Salze sind von äußerst bitterem Geschmack (H., *A.* **214**, 6).

$C_2H_5 \cdot HC$—CH—CH_2 | CH_2 | CH_2 | H_2C—NH $CH_2 \cdot CO \cdot C_9H_6N$

Salze: Hesse, *A.* **214**, 6. — $C_{19}H_{24}ON_2 + HCl + 2H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, noch leichter in Alkohol. $[\alpha]_D^{15}$: —72,4° (97 vol.-%iger Alkohol; c = 5), —80,4° (Wasser; c = 2), —109,4° (1 Mol Salz + 2 Mol HCl in Wasser; c = 5). — $2C_{19}H_{24}ON_2 + H_2SO_4 + 7H_2O$. Leicht verwitternde Nadeln (aus Wasser). Löslich in 57 Tln. Wasser bei 10°, leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol. $[\alpha]_D^{15}$: —75,2° (Wasser; c = 2), —93,8° (97 vol.-%iger Alkohol; c = 2). — $C_{19}H_{24}ON_2 + H_2SO_4 + 4H_2O$. Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_{19}H_{24}ON_2 + H_2S_2O_3 + H_2O$. Nadeln. Löslich bei 10° in 117 Tln. Wasser. — $2C_{19}H_{24}ON_2 + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser. — $C_{19}H_{24}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangefarbene Blättchen. — Verbindung von Hydrocinchonidinsulfat mit Phenol $2C_{19}H_{24}ON_2 + H_2SO_4 + C_6H_6O + 4H_2O$. Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Oxalat $2C_{19}H_{24}ON_2 + C_2H_2O_4$. Nadeln. — Rhodanid $C_{19}H_{24}ON_2 + HSCN$. Nadeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. — Salz der d-Weinsäure $2C_{19}H_{24}ON_2 + C_4H_6O_6$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser, fast unlöslich in Seignettesalz-Lösung. — Salz der Chinasäure $C_{19}H_{24}ON_2 + C_7H_{12}O_6$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

O-Acetyl-hydrocinchonidin $C_{21}H_{26}O_2N_2 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_9H_6N$. *B.* Beim Erwärmen von Hydrocinchonidin mit Essigsäureanhydrid auf 60—80° (HESSE, *A.* **214**, 12). — Weißes, hygroskopisches Pulver. F: ca. 42°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Säuren. $[\alpha]_D^{15}$: —29,5° (97 vol.-%iger Alkohol; c = 2), —50,9° (1 Mol Base + 3 Mol HCl in Wasser; c = 2). Die alkoh. Lösung reagiert basisch. Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge wird Hydrocinchonidin zurückgebildet. — Die Salze sind amorph und in Wasser leicht löslich. — $C_{21}H_{26}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelber, flockiger, amorpher Niederschlag. Fast unlöslich in kaltem Wasser.

[5-(α-Chlor-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol, Hydrochlorcinchonidin, Hydrochlorapocinchonidin[1]) $C_{19}H_{23}ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Cinchonidin, Apocinchonidin (S. 419) oder β-Cinchonidin (S. 419) mit Salzsäure (bei —17° gesättigt) im Rohr auf 140—150° (HESSE, *A.* **205**, 341, 346; vgl. ZORN, *J. pr.* [2] **8**, 283). — Blättchen (aus Alkohol). F: 200° (unkorr.) (H.). Schwer löslich in Alkohol, Äther und Chloroform; $[\alpha]_D^{15}$: —142,2° (Wasser + 3 Mol HCl; c = 2) (H.). — $C_{19}H_{23}ON_2Cl + 2HCl$ (bei 130°). Hygroskopische Krystalle (aus Wasser) (H.). — Sulfat. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (Unterschied vom Sulfat des Apocinchonidins) (H.). — $C_{19}H_{23}ON_2Cl + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelbe, amorphe Flocken (H.).

CH3·CHCl·HC—CH—CH2
CH2
CH2
H2C—N—CH·CH(OH)·[Chinolyl] N

O-Acetylderivat $C_{21}H_{25}O_2N_2Cl = NC_7H_{11}(CHCl\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_9H_6N$. *B.* Durch Behandeln von Hydrochlorapocinchonidin mit Essigsäureanhydrid bei 60—80° (HESSE, *A.* **205**, 350, 353). — Prismen (aus Äther). F: 150° (unkorr.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, sehr leicht in verd. Säuren. $[\alpha]_D$: —54,3° (1 Mol Base + 3 Mol HCl in Wasser; c = 2). Wird durch wäßrig-alkoholische Kalilauge leicht zu Hydrochlorapocinchonidin verseift. — $C_{21}H_{25}O_2N_2Cl + 2HCl + PtCl_4$. Dunkelgelber, krystallinischer Niederschlag.

[5-(α.β-Dibrom-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol, Cinchonidindibromid $C_{19}H_{22}ON_2Br_2$, Formel I. *B.* Ein Gemisch von zwei diastereoisomeren Formen entsteht beim Versetzen einer bei 50—60° hergestellten Lösung von Cinchonidin in 80%iger Essigsäure und etwas über 2 Mol 45%iger Bromwasserstoffsäure mit 2 Atomen Brom; das ausgeschiedene Hydrobromid der α-Form reinigt man durch Umkrystallisieren aus Wasser, das in der sauren Mutterlauge in Lösung gebliebene Salz der β-Form zersetzt man mit Ammoniak und reinigt die ausgeschiedene Base durch Überführung in das schwer lösliche Nitrat (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] **63**, 334; **69**, 193; **71**, 2; vgl. GALIMARD, *Bl.* [3] **25**, 85). Cinchonidindibromid entsteht auch beim Behandeln von Cinchonidin mit Brom in Schwefelkohlenstoff (CH., *J. pr.* [2] **63**, 339; **69**, 193; vgl. SKALWEIT, *A.* **172**, 103).

CH2Br·CHBr·HC—CH—CH2
CH2
CH2
I.
H2C—N—CH·CH(OH)·[Chinolyl] N

α) ***Höherschmelzende Form, α-Cinchonidindibromid*** $C_{19}H_{22}ON_2Br_2$, Formel I (s. o.). Blätter (aus Alkohol). F: ca. 225° (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] **71**, 4). 100 cm³ 90%iger Alkohol lösen 0,3036 g; optisch inaktiv (CH., *J. pr.* [2] **71**, 3, 4). — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge Bromcinchonidin (S. 446), dann Dehydrocinchonidin (S. 448) (CH., *J. pr.* [2] **71**, 5; vgl. CH., *J. pr.* [2] **69**, 199, 205). Geht beim Stehenlassen mit konz. Schwefelsäure in [α-Cinchonidindibromid]-schwefelsäure (s. u.) über (CH., *J. pr.* [2] **71**, 17). — $C_{19}H_{22}ON_2Br_2 + 2HBr + 2H_2O$. Gelbliche, mikroskopische Prismen (CH., *J. pr.* [2] **71**, 10). — $C_{19}H_{22}ON_2Br_2 + 2HBr + 2Br$. Gelbe, quadratische Blätter (CH., *J. pr.* [2] **71**, 11; vgl. CH., *J. pr.* [2] **63**, 334). — $2C_{19}H_{22}ON_2Br_2 + H_2SO_4 + 3H_2O$. Nadeln oder Prismen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (CH., *J. pr.* [2] **71**, 15). — $C_{19}H_{22}ON_2Br_2 + 2HNO_3 + 2H_2O$. Mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in warmem Wasser (CH., *J. pr.* [2] **71**, 2, 7). — $C_{19}H_{22}ON_2Br_2 + 2HCl + PbCl_4 + 2H_2O$. Mikroskopische, gelbe Säulen. Wird durch Wasser zersetzt (CH., *J. pr.* [2] **74**, 163). — $C_{19}H_{22}ON_2Br_2 + 2HCl + MnCl_3 + 2(?)H_2O$. Grüne Krystalle (CH., *J. pr.* [2] **74**, 171). Spaltet im Sonnenlicht leicht Chlor ab; scheidet bei Zusatz von Wasser Manganoxyde, mit Salzsäure und Kaliumjodid ein Perjodid aus. — $C_{19}H_{22}ON_2Br_2 + 2HCl + FeCl_3 + 2(?)H_2O$. Gelbe Nadeln (CH., *J. pr.* [2] **74**, 178).

[α-Cinchonidindibromid]-schwefelsäure $C_{19}H_{22}O_4N_2Br_2S = NC_7H_{11}(CHBr\cdot CH_2Br)\cdot CH(O\cdot SO_3H)\cdot C_9H_6N$. Zur Formulierung vgl. GIEMSA, OESTERLIN, *B.* **64** [1931], 57. — *B.* Beim Stehenlassen von α-Cinchonidindibromid mit konz. Schwefelsäure (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] **71**, 17). — Das Hydrobromid wird durch Erwärmen mit Bromwasserstoff und Brom in 80%iger Essigsäure in α-Cinchonidindibromid-perbromid und Schwefelsäure über-

---

[1]) Auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von GOODSON, *Soc.* **1935**, 1094 ist diese Verbindung als ein Gemisch zweier diastereoisomerer Formen aufzufassen.

geführt; das Nitrat spaltet beim Kochen mit Ammoniak Schwefelsäure ab; Kochen mit wäßriger oder alkoholischer Kalilauge bewirkt keine Schwefelsäure-Abspaltung (CH.). — Bariumsalz. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (CH.). — $C_{19}H_{22}O_4N_2Br_2S + HBr + 2(?)H_2O$. Oktaeder (CH.). — $C_{19}H_{22}O_4N_2Br_2S + HNO_3 + H_2O$. Schwer löslich (CH.).

β) ***Niedrigerschmelzende Form, β-Cinchonidindibromid*** $C_{19}H_{22}ON_2Br_2$, Formel I (S. 411). Prismen (aus Alkohol). F: ca. 210° (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 71, 4). $[\alpha]_D^{17}$: —135° (2 Vol. Chloroform + 1 Vol. 96%iger Alkohol; c = 2,2) (CH., *J. pr.* [2] 71, 3, 4). — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge dieselben Verbindungen wie die α-Form (CH., *J. pr.* [2] 71, 5). Beim Kochen des Nitrats mit Silbernitrat in verd. Salpetersäure wird Bromwasserstoff rascher abgespalten als beim Nitrat der α-Form (CH., *J. pr.* [2] 71, 9). Einw. von konz. Schwefelsäure: CH., *J. pr.* [2] 71, 15, 20. — $C_{19}H_{22}ON_2Br_2 + 2HBr + 3H_2O$. Nadeln (CH., *J. pr.* [2] 71, 10). — $C_{19}H_{22}ON_2Br_2 + 2HBr + 4Br + H_2O$. Rotbraune, prismatische Säulen (CH., *J. pr.* [2] 71, 12). — $2C_{19}H_{22}ON_2Br_2 + H_2SO_4 + 7H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser; bräunt sich beim Erhitzen auf 100—105° (CH., *J. pr.* [2] 71, 16). — $C_{19}H_{22}ON_2Br_2 + 2H_2SO_4$. Blätter. Schwer löslich (CH., *J. pr.* [2] 71, 16). — $C_{19}H_{22}ON_2Br_2 + 2HNO_3 + H_2O$. Tafeln, die sich beim Umkrystallisieren aus siedendem Wasser in Prismen umwandeln; schwer löslich in kaltem Wasser (CH., *J. pr.* [2] 71, 2, 8). — $C_{19}H_{22}ON_2Br_2 + 2HCl + MnCl_3 + 2(?)H_2O$. Grüne Krystalle. Gibt sehr leicht Chlor ab, besonders im Licht (CH., *J. pr.* [2] 74, 172).

[5-(α-Jod-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol, Hydrojodcinchonidin $C_{19}H_{23}ON_2I$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Cinchonidin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (NEUMANN, *M.* 13, 651). — Krystalle. F: 166° (N.). Sehr schwer löslich in Alkohol (N.). — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge eine Verbindung $C_{19}H_{22}ON_2$ (β-Cinchonidin von NEUMANN) (s. u.); kocht man das Bis-hydrojodid mit Silbernitrat in verd. Alkohol, so erhält man eine isomere Verbindung (γ-Cinchonidin) (s. u.). — $C_{19}H_{23}ON_2I + 2HI$. Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 216° (Zers.) (N.). — $C_{19}H_{23}ON_2I + H_2SO_4$. Farblose Blättchen (aus verd. Alkohol) (N.).

```
CH3·CHI·HC—CH—CH2
        |   CH2   |
        |   CH2   |
       H2C—N——CH·CH(OH)·C9H6N
```

Verbindung $C_{19}H_{22}ON_2$ (β-Cinchonidin von NEUMANN). *B.* Beim Kochen von Hydrojodcinchonidin mit alkoh. Kalilauge (NEUMANN, *M.* 13, 655; vgl. LÉGER, *Bl.* [4] 25 [1919], 574). — Mikroskopische Tafeln (aus 90%igem Alkohol). F: 244° (N.). Unlöslich in Äther, fast unlöslich in 50%igem Alkohol; 100 cm³ absol. Alkohol lösen bei 14° 0,1690 g; $[\alpha]_D^{20}$: —171,5° (Alkohol; p = 0,5) (N.). — Wird durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) in Hydrojodcinchonidin zurückverwandelt (N.). — $2C_{19}H_{22}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbrotes Krystallpulver (N.). — $C_{19}H_{22}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelbrotes Krystallpulver (N.). — Pikrat. Federn. Wird bei 181° glasig und schmilzt bei 204°; in 100 cm³ absol. Alkohol lösen sich bei 15,5° 0,1741 g Salz (N.). — Oxalat $2C_{19}H_{22}ON_2 + C_2H_2O_4$. Mikroskopische Nadeln (aus Wasser). F: 118°; zersetzt sich bei 151° (N.). — Salz der d-Weinsäure $C_{19}H_{22}ON_2 + C_4H_6O_6$. Mikroskopische Prismen (aus Wasser). F: 218° (N.). Schwer löslich in siedendem Wasser (N.).

Verbindung $C_{19}H_{22}ON_2$ (γ-Cinchonidin[1]). *B.* Beim Kochen von Hydrojodcinchonidin-bis-hydrojodid mit Silbernitrat in verd. Alkohol (NEUMANN, *M.* 13, 659). — Krystalle (aus 97%igem Alkohol). F: 238°. 100 cm³ absol. Alkohol lösen bei 14° 0,2230 g. $[\alpha]_D^{20}$: —164,6° (Alkohol; p = 0,5). — $2C_{19}H_{22}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystallpulver (aus salzsäurehaltigem Wasser). — $C_{19}H_{22}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Warzen (aus salzsäurehaltigem Wasser). — Pikrat. Nadeln. F: 203—204°. In 100 cm³ absol. Alkohol lösen sich bei 15,5° 0,2210 g Salz. — Salz der d-Weinsäure $C_{19}H_{22}ON_2 + C_4H_6O_6$.

7. Oxy-Verbindungen $C_{21}H_{28}ON_2$.

1. ***γ-Oxy-α-[3-vinyl-piperidyl-(4)]-γ-[chinolyl-(4)]-pentan, Äthyl-{β-[3-vinyl-piperidyl-(4)]-äthyl}-[chinolyl-(4)]-carbinol, Äthylcinchotoxol*** $C_{21}H_{28}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von Cinchotoxin (Syst. No. 3571) mit Äthylmagnesiumjodid in Äther (COMANDUCCI, *C.* 1909 I, 1487; *G.* 40 I, 595, 598; vgl. ODDO, *G.* 41 I [1910], 321). — Amorphes, gelbliches Pulver von bitterem Geschmack. Bräunt sich bei 80° und schmilzt bei 84° (C.).

```
CH2:CH·HC—CH—CH2
       |   CH2   |
       |   CH2   |
      H2C—NH  CH2·C(C2H5)(OH)·C9H6N
```

---

[1]) Vielleicht identisch mit der vorangehenden Verbindung (Beilstein-Redaktion).

2. *[5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[2-äthyl-1.2-dihydro-chinolyl-(4)]-carbinol* $C_{21}H_{26}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

CH₂:CH·HC—CH—CH₂ | CH₂ | CH₂ | H₂C—N—CH·CH(OH)·C⟨CH·CH⟩NH · C₂H₅

N-Äthylderivat $C_{23}H_{32}ON_2 = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_6(C_2H_5)N\cdot C_2H_5$. *B.* Durch Einw. von Äthylmagnesiumbromid auf Cinchonin-Ch-jodäthylat (S. 436) in Äther (FREUND, MAYER, *B.* **42**, 4725). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 173° und schmilzt bei ca. 187°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Ligroin, löslich in Äther; leicht löslich in Säuren.

10. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}ON_2$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{12}H_8ON_2$.

1. *2-Oxy-phenazin* $C_{12}H_8ON_2$, Formel I.

Anhydro-[9-phenyl-2-oxy-phenaziniumhydroxyd], 9-Phenyl-phenazon-(2), Aposafranon (Safranon, „Benzolindon") $C_{18}H_{12}ON_2$, Formel II bezw. III. Die eingetragene

I. (Phenazin-Gerüst mit ·OH) II. (C₆H₅ an N, +, ·O; Stellungen 1–8) III. (C₆H₅ an N, :O; Stellungen 1–8)

Stellungsbezeichnung bezieht sich auf die von „Aposafranon" abgeleiteten Namen. — *B.* Beim Erhitzen von N-Phenyl-N'-[2.4-dinitro-phenyl]-o-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 18) mit Benzoesäure zum Sieden (KEHRMANN, BÜRGIN, *B.* **29**, 1819). Aus 9-Phenyl-9.10-dihydrophenazin (S. 210) beim Trocknen bei 80—100° oder beim Aufbewahren in Lösung bei Abwesenheit von Säuren an der Luft (K., BECKER, CAPATINA, *A.* **322**, 70). Beim Behandeln des N-Phenyl-phenazinium-Eisenchloriddoppelsalzes (S. 225) mit alkoholisch-wäßriger Natronlauge und Einleiten von Luft in die filtrierte Lösung (K., SCHAPOSCHNIKOW, *B.* **30**, 2623; vgl. K., *B.* **29**, 2317). Aus Aposafranin (Syst. No. 3719) beim Erhitzen mit Wasser unter Druck auf 180° (FISCHER, HEPP, *B.* **28**, 2286) oder mit 75%iger Schwefelsäure auf 170—180° (JAUBERT, *B.* **28**, 275). Beim Kochen von salzsaurem Aposafranin mit verd. Natronlauge (K., *B.* **28**, 1716; K., BÜ.). Aus 6-Amino-aposafranon (Safraninon; Syst. No. 3770) durch Eliminieren der Aminogruppe (JAUBERT, *B.* **28**, 275). — Braune, grünglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 248—249° (K., BÜ.). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser mit fuchsinroter Farbe (J.). Löslich in verd. Mineralsäuren mit rotgelber Farbe (K., BÜ.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist in dünner Schicht grün, in dicker Schicht rot (K., BÜ.; J.). Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 2-Oxy-aposafranon (Syst. No. 3538) (F., H., *B.* **28**, 2287). Beim Erhitzen mit konzentriertem alkoholischem Ammoniak und Ammoniumchlorid unter Druck auf 140° erhält man 2-Amino-aposafranon (Syst. No. 3770) (F., H., *B.* **38**, 3436). Dieses entsteht auch beim Behandeln von Aposafranon mit Hydroxylamin in heißer alkoholisch-wäßriger Kalilauge (F., H., *B.* **38**, 3436; vgl. *B.* **33**, 1489). Gibt beim Behandeln mit Phosphoroxychlorid und 1 Mol Phosphorpentachlorid 9-Phenyl-2-chlorphenaziniumchlorid (F., H., *B.* **30**, 1830). Beim Erwärmen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf dem Wasserbad bildet sich 2-Anilino-aposafranon (Syst. No. 3770) (F., H., *B.* **28**, 2286).

2-Oxy-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-2-oxy-phenaziniumhydroxyd $C_{18}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Nitrat bildet sich beim Diazotieren von Anhydro-[10-phenyl-2-oxy-3-amino-phenaziniumhydroxyd] (Syst. No. 3770) mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure unter Eiskühlung, Behandeln der Reaktions-Lösung mit Alkohol und Zusatz von Natriumnitrat zu der verd. Lösung (KEHRMANN, SCHWARZENBACH, *B.* **41**, 476). — Nitrat. Rotbraune Krystalle. Leicht löslich in kaltem Wasser mit gelbroter Farbe. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Gibt mit Natriumcarbonat- oder Ammoniak-Lösung in der Kälte eine blaue Färbung. — $2C_{18}H_{13}ON_2\cdot Cl + PtCl_4$. Dunkelbraunrote Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser mit gelbroter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist in dicker Schicht rot, in dünner olivgrün und wird auf Zusatz von Eis gelblichrot.

(Formel: Phenazin mit ·OH; N mit HO und C₆H₅)

Anhydro-[9-phenyl-7-chlor-2-oxy-phenaziniumhydroxyd], 9-Phenyl-7-chlor-phenazon-(2), 6-Chlor-aposafranon $C_{18}H_{11}ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel, bezw. chinoide Form. *B.* Beim Kochen von 9-Phenyl-2.7-dichlor-phenaziniumchlorid (S. 226) mit Natriumacetat-Lösung (FISCHER, HEPP, *B.* **31**, 302). — Braune Prismen

(Formel: Cl· Phenazin, N mit C₆H₅, +, ·O)

oder Nadeln (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol mit fuchsinroter Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit braungelber Farbe und grünlichem Dichroismus.

Phenyl-[phenazinyl-(2)]-sulfon $C_{18}H_{12}O_2N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten beim Erwärmen von Phenazin mit Benzolsulfinsäure in alkoholisch-wäßriger Salzsäure (HINSBERG, HIMMELSCHEIN, *B.* **29**, 2020). — Hellgelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 244° (unkorr.). Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter, in konz. Salzsäure mit gelber Farbe. Wird beim Erhitzen mit Alkalilaugen auf 100° nicht verändert. Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Salzsäure bildet sich Thiophenol.

2. ***4-Oxy-2.3-benzo-1.8-naphthyridin, 4-Oxy-[pyridino-2'.3':2.3-chinolin]*** [1]) $C_{12}H_8ON_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4-Oxo-1.4-dihydro-2.3-benzo-1.8-naphthyridin, Syst. No. 3571.

3. ***2-Oxy-3.4-benzo-1.8-naphthyridin, 1-Oxy-[pyridino-2'.3':3.4-isochinolin]*** [1]) bezw. ***2-Oxo-1.2-dihydro-3.4-benzo-1.8-naphthyridin, [Pyridino-2'.3':3.4-isochinolon-(1)]*** [1]) $C_{12}H_8ON_2$, Formel I bezw. II. *B.* Aus 3-[2-Carboxy-phenyl]-pyridin-carbonsäure-(2)-amid (Bd. XXII, S. 174) und Brom in verd. Natronlauge auf dem Wasserbad (MARCKWALD, DETTMER, *B.* **35**, 299). — Nadeln. F: 274—276°. Sublimiert unzersetzt bei höherer Temperatur. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich schwer in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Gibt bei der Oxydation mit alkal. Kaliumpermanganat-Lösung Phthalsäure. Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 180° erhält man 2-Chlor-3.4-benzo-1.8-naphthyridin (S. 227). — $2C_{12}H_8ON_2+2HCl+PtCl_4$. Gelbe Krystalle. Schmilzt nicht bis 300°. Wird von Wasser zersetzt. — Pikrat $C_{12}H_8ON_2+C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Krystalle. F: ca. 260° (Zers.).

4. ***2-Oxy-1.5-phenanthrolin*** bezw. ***2-Oxo-1.2-dihydro-1.5-phenanthrolin*** $C_{12}H_8ON_2$, Formel III bezw. IV. *B.* In geringer Menge beim Kochen von 3-Nitro-anilin mit Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure, neben 1.5-Phenanthrolin (LA COSTE, *B.* **16**, 675). — Nadeln (aus Benzol). F: 159—160°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Benzol, sehr schwer in Ligroin. Leicht löslich in kalter verdünnter Natronlauge. — $2C_{12}H_8ON_2+2HCl+PtCl_4+1$ oder $1^1/_2H_2O$. Gelbe Nadeln.

2. Oxy-Verbindungen $C_{13}H_{10}ON_2$.

1. ***2-[2-Oxy-phenyl]-benzimidazol*** $C_{13}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von Salicylsäure-[2-nitro-anilid] mit Zinn und konz. Salzsäure in der Wärme (HÜBNER, MENSCHING, *A.* **210**, 345). — Nadeln (aus Alkohol). F: 222,5°. Destilliert unzersetzt. Leicht löslich in Äther und Alkohol, schwer in Benzol, sehr schwer in kaltem Wasser. — $C_{13}H_{10}ON_2+HCl+H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. Schwer löslich in konz. Salzsäure. — $2C_{13}H_{10}ON_2+H_2SO_4+4H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol.

2-[2-Phenoxy-phenyl]-benzimidazol $C_{19}H_{14}ON_2 = C_6H_4<^{N}_{NH}>C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Bei der Reduktion von 2-Phenoxy-benzoesäure-[2-nitro-anilid] mit Zinn und Salzsäure (ARBENZ, *A.* **257**, 81). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). F: 147°. — $C_{19}H_{14}ON_2+HCl$. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

1-Methyl-2-[2-oxy-phenyl]-benzimidazol $C_{14}H_{12}ON_2 = C_6H_4<^{N}_{N(CH_3)}>C\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Bei wiederholtem Umkrystallisieren von N-Methyl-N'-salicylal-o-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 19) aus Alkohol (FISCHER, *B.* **25**, 2843). — Krystalle. F: 164—165°.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

2. ***2-[4-Oxy-phenyl]-benzimidazol*** $C_{13}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4<^{N}_{NH}>C\cdot C_6H_4\cdot OH$

1-Anisyl-2-[4-methoxy-phenyl]-benzimidazol $C_{22}H_{20}O_2N_2 = C_6H_4<^{N}_{N(CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)}>C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus o-Phenylendiamin-hydrochlorid und Anisaldehyd in verd. Alkohol (LADENBURG, RÜGHEIMER, *B.* **11**, 1660). — Nadeln (aus Alkohol). F: 128,5—129°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol. — Hydrochlorid. Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

3. ***3-Oxy-2-methyl-phenazin*** $C_{13}H_{10}ON_2$, Formel I.

Anhydro-[10-äthyl-3-oxy-2-methyl-phenaziniumhydroxyd], 10-Äthyl-2-methyl-phenazon-(3) $C_{15}H_{14}ON_2$, Formel II bezw. III, Apoäthotolusafranon. *B.* Beim Kochen

I. [Strukturformel: Phenazin mit $\cdot CH_3$ und $\cdot OH$] II. [Strukturformel: $\overset{+}{N}$—C_2H_5, $\cdot CH_3$, $\cdot \bar{O}$] III. [Strukturformel: N—C_2H_5, $\cdot CH_3$, $:O$]

von 10-Äthyl-2-methyl-phenazim-(3) (Syst. No. 3719) mit 75%iger Schwefelsäure (JAUBERT, *B.* **31**, 1188). — Braune Nadeln. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Wasser mit carminroter Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe; die Lösung ist dichroitisch.

3. Oxy-Verbindungen $C_{14}H_{12}ON_2$.

1. ***2-[α-Oxy-benzyl]-benzimidazol*** $C_{14}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. HINSBERG, *B.* **25**, 2416; BISTRZYCKI, PRZEWORSKI, *B.* **45** [1912], 3485. — *B.* Beim Kochen von o-Phenylendiamin-hydrochlorid mit Mandelsäure in wäßr. Lösung (GEORGESCU, *B.* **25**, 952). — Blättchen (aus Alkohol). F: 201—202° (G.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in heißem Wasser (G.). Ist beständig gegen siedende Kalilauge (G.).

$C_6H_4<^{N}_{NH}>C\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$

2. ***5(bezw. 6)-Methyl-2-[2-oxy-phenyl]-benzimidazol*** $C_{14}H_{12}ON_2$, Formel IV bezw. V. *B.* Beim Kochen der Verbindung $C_{14}H_{10}N_4$ (Formel VI bezw. VII; Syst. No. 4027)

IV. $CH_3\cdot C_6H_3<^{N}_{NH}>C\cdot C_6H_4\cdot OH$ V. $CH_3\cdot C_6H_3<^{NH}_{N}>C\cdot C_6H_4\cdot OH$

mit verd. Schwefelsäure (NIEMENTOWSKI, *B.* **31**, 317). — Nadeln (aus Alkohol). F: 241°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther.

VI. [Strukturformel: $CH_3\cdot$ Benzimidazol—Triazin—Benzol, N=N] VII. [Strukturformel: $CH_3\cdot$ Benzimidazol—Triazin—Benzol, N=N]

1.5-Dimethyl-2-[2-oxy-phenyl]-benzimidazol $C_{15}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 3-Amino-4-methylamino-toluol (Bd. XIII, S. 153) mit Salicylaldehyd und wenig Alkohol auf dem Wasserbad und Umkrystallisieren des Reaktionsprodukts aus Alkohol (O. FISCHER, *B.* **26**, 197). — Nadeln (aus Alkohol). F: 180°.

$CH_3\cdot C_6H_3<^{N}_{N(CH_3)}>C\cdot C_6H_4\cdot OH$

1-Äthyl-5-methyl-2-[2-oxy-phenyl]-benzimidazol $C_{16}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4-Äthylamino-3-salicylalamino-toluol (Bd. XIII, S. 156) mit Quecksilberoxyd in Alkohol (O. FISCHER, *B.* **26**, 203). — Nadeln (aus Benzol-Ligroin). F: 112—116°. Schwer löslich in Äther und Ligroin, löslich in Alkohol und Benzol. — Wird von verd. Mineralsäuren nicht angegriffen.

$CH_3\cdot C_6H_3<^{N}_{N(C_2H_5)}>C\cdot C_6H_4\cdot OH$

1-Anisyl-5(oder 6)-methyl-2-[4-methoxy-phenyl]-benzimidazol $C_{23}H_{22}O_2N_2$, Formel VIII oder IX. Zur Konstitution vgl. HINSBERG, *B.* **19**, 2026. — *B.* Aus 3.4-Diamino-

VIII. $CH_3\cdot C_6H_3<^{N}_{N(CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)}>C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ IX. $CH_3\cdot C_6H_3<^{N(CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)}_{N}>C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$

toluol-hydrochlorid und Anisaldehyd in verd. Alkohol (LADENBURG, RÜGHEIMER, *B.* **11**, 1660). — Nicht ganz rein erhalten. Nadeln. F: 152—156° (L., R.). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Ligroin (L., R.).

1-[4-Dimethylamino-phenyl]-6-methyl-2-[2-oxy-phenyl]-benzimidazol $C_{22}H_{21}ON_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4'-Dimethylamino-6-salicylalamino-3-methyl-diphenylamin (Bd. XIII, S. 162) mit Quecksilberoxyd und Alkohol (BOYD, *Soc.* **65**, 885). — Würfel (aus Benzol). F: 234—235°. Unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Benzol. Leicht löslich in verd. Säuren. Unlöslich in Alkalilaugen.

$CH_3\cdot C_6H_3<^{N[C_6H_4\cdot N(CH_3)_2]}_{N}>C\cdot C_6H_4\cdot OH$

4. Oxy-Verbindungen $C_{15}H_{14}ON_2$.

1. ***3-Phenyl-5-[2-oxy-phenyl]-Δ^2-pyrazolin*** $C_{15}H_{14}ON_2$ = $\begin{matrix} H_2C & — & C\cdot C_6H_5 \\ HO\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot NH & \cdot & N \end{matrix}$.

1.3-Diphenyl-5-[2-oxy-phenyl]-Δ^2-pyrazolin $C_{21}H_{18}ON_2$ = $\begin{matrix} H_2C & — & C\cdot C_6H_5 \\ HO\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot N(C_6H_5) & \cdot & N \end{matrix}$. Zur Konstitution vgl. AUWERS, VOSS, *B.* **42**, 4424. — *B.* Aus ω-[2-Oxy-benzal]-acetophenon und Phenylhydrazin in Alkohol und 50%iger Essigsäure auf dem Wasserbad (HARRIES, BUSSE, *B.* **29**, 378). — Krystalle (aus Alkohol). F: 136° (H., B.). Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln außer in kaltem Ligroin und Wasser; die Lösungen fluorescieren blau (H., B.). Ist beständig gegen Kochen mit Eisessig und gegen Einw. von 2½%igem Natriumamalgam in Alkohol und Eisessig (AU., V.). Gibt beim Behandeln mit Eisenchlorid oder Natriumnitrit in konz. Schwefelsäure eine blauviolette Färbung (AU., V.).

1.3-Diphenyl-5-[2-benzoyloxy-phenyl]-Δ^2-pyrazolin $C_{28}H_{22}O_2N_2$ = $\begin{matrix} H_2C & — & C\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot N(C_6H_5) & \cdot & N \end{matrix}$. *B.* Aus 1.3-Diphenyl-5-[2-oxy-phenyl]-Δ^2-pyrazolin und Benzoylchlorid in Pyridin (AUWERS, VOSS, *B.* **42**, 4424). — Krystalle (aus Alkohol). F: 172°.

2. ***2-[β-Oxy-β-phenyl-äthyl]-benzimidazol*** $C_{15}H_{14}ON_2$ = $C_6H_4<^{N}_{NH}>C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$. Zur Konstitution vgl. BISTRZYCKI, PRZEWORSKI, *B.* **45** [1912], 3495. — *B.* Beim Kochen von o-Phenylendiamin-hydrochlorid mit β-Oxy-β-phenyl-propionsäure in wäßr. Lösung (GEORGESCU, *B.* **25**, 953). — Krystalle (aus Alkohol). F: 216° (G.).

3. ***5 (bezw. 6)-Methyl-2-[α-oxy-benzyl]-benzimidazol*** $C_{15}H_{14}ON_2$, Formel I bezw. II. Zur Konstitution vgl. HINSBERG, *B.* **25**, 2416; BISTRZYCKI, PRZEWORSKI, *B.* **45** [1912], 3485. — *B.* Beim Kochen von 3.4-Diamino-toluol-hydrochlorid mit Mandelsäure in konzentrierter wäßriger Lösung (GEORGESCU, *B.* **25**, 952). — Blättchen. F: 200—201°; unlöslich in heißem Wasser, sehr schwer in Äther, löslich in Alkohol und Benzol (G.).

I. $CH_3\cdot C_6H_3<^{N}_{NH}>C\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$ II. $CH_3\cdot C_6H_3<^{NH}_{N}>C\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$

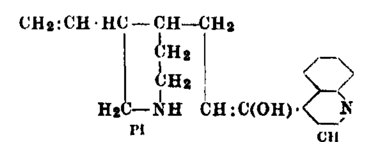
5. 5(bezw. 6)-Methyl-2-[β-oxy-β-phenyl-äthyl]-benzimidazol

$C_{16}H_{16}ON_2$, Formel III bezw. IV. Zur Konstitution vgl. BISTRZYCKI, PRZEWORSKI, *B.* **45** [1912], 3495. — *B.* Beim Kochen von 3.4-Diamino-toluol-hydrochlorid mit β-Oxy-β-phenyl-propionsäure in wäßr. Lösung (GEORGESCU, *B.* **25**, 953). — F: 240° (Zers.) (G.). Schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther (G.). Ist beständig gegen siedende alkoholische Kalilauge (G.).

III. $CH_3\cdot C_6H_3<^{N}_{NH}>C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$ IV. $CH_3\cdot C_6H_3<^{NH}_{N}>C\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_6H_5$

6. Oxy-Verbindungen $C_{19}H_{22}ON_2$.

1. ***α-Oxy-γ-[3-vinyl-piperidyl-(4)]-α-[chinolyl-(4)]-α-propylen (Cinchotoxin, Cinchonicin)*** $C_{19}H_{22}ON_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit γ-Oxo-α-[3-vinyl-piperidyl-(4)]-γ-[chinolyl-(4)]-propan, Syst. No. 3571.



O-Benzoylderivat des N-Methyl-cinchotoxin-Pi-hydroxymethylats $C_{28}H_{32}O_3N_2$ = $(HO)(CH_3)_2NC_5H_8(CH:CH_2)\cdot CH_2\cdot CH:C(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot C_9H_6N$. — Jodid $C_{28}H_{31}O_2N_2\cdot I$. *B.* Beim Schütteln von N-Methyl-cinchotoxin-Pi-jodmethylat (Syst. No. 3571) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (RABE, SCHNEIDER, *B.* **41**, 877). Zähflüssiges Öl, das beim Verreiben mit Äther fest wird.

2. *5-Äthyl-2-[6-oxy-lepidyliden]-chinuclidin, [5-Äthyl-chinuclidyliden-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-methan, Oxydihydrocinchen* $C_{19}H_{22}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

$C_2H_5\cdot HC$—CH—CH_2 | CH_2 | CH_2 | H_2C—N—C:CH· (OH-Chinolyl)

[5-(α-Brom-äthyl)-chinuclidyliden-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-methan, Hydrobromoxycinchen $C_{19}H_{21}ON_2Br$ = $NC_7H_{10}(CHBr\cdot CH_3):CH\cdot C_9H_5(OH)N$. *B.* Bei 2-wöchigem Stehenlassen von Chinen (Syst. No. 3514) in einer bei —17° gesättigten Lösung von Bromwasserstoff (KOENIGS, *B.* **23**, 2669). — Krystalle (aus Alkohol). F: 180—190°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, schwer in Äther, leichter in Chloroform, löslich in Benzol und Essigester. — Geht beim Kochen mit alkoh. Kalilauge in Oxycinchen (S. 448) über. — $C_{19}H_{21}ON_2Br + 2HBr$ (bei 100°). Schwefelgelbe Krystalle. F: 160—170°.

[5-(α.β-Dibrom-äthyl)-chinuclidyliden-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-methan, Chinendibromid $C_{20}H_{22}ON_2Br_2$ = $NC_7H_{10}(CHBr\cdot CH_2Br):CH\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Bei der Einw. von Brom auf Chinen in Chloroform (COMSTOCK, KOENIGS, *B.* **20**, 2516). — Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge Dehydrochinen (S. 451). — $C_{20}H_{22}ON_2Br_2 + 2HBr + 2H_2O$. Citronengelbe Krystalle (aus verd. Bromwasserstoffsäure + Alkohol). Kann auch aus Chloroform + Alkohol umkrystallisiert werden. Schwer löslich in kaltem Wasser, in Alkohol und Bromwasserstoffsäure.

3. *[5-Äthyliden-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol* $C_{19}H_{22}ON_2$, Formel I [1]).

I. $CH_3\cdot CH:C$—CH—CH_2 | CH_2 | CH_2 | H_2C—N—CH·CH(OH)·(Chinolyl); Chld, Ch

a) *[5-Äthyliden-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol aus Cinchonin bezw. dessen Derivaten, Apocinchonin, Allocinchonin* $C_{19}H_{22}ON_2$, Formel I. Zur Konstitution und Konfiguration vgl. LÉGER, *Bl.* [4] **23** [1918], 143; **25** [1919], 270; JUNGFLEISCH, LÉGER, *A. ch.* [9] **14** [1920], 181.

B. Aus Cinchonin (S. 424) bezw. dessen Hydrochlorid beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,125) im Rohr auf 140—150° (HESSE, *A.* **205**, 322, 330; **276**, 100, 115; vgl. SKRAUP, *M.* **20**, 576). Bei längerem Erhitzen von Cinchoninsulfat mit einem Gemisch gleicher Teile Schwefelsäure (D: 1,84) und Wasser auf 120° (JUNGFLEISCH, LÉGER, *C. r.* **114**, 1192; vgl. J., LÉ., *C. r.* **105**, 1257; **117**, 44; *Bl.* [2] **49**, 747). Beim Kochen von Hydrochlorcinchonin (S. 406) mit alkoh. Kalilauge (v. ARLT, *M.* **20**, 442, 444; vgl. a. v. A., *M.* **20**, 437) oder mit Silbernitrat in verd. Alkohol und etwas Salpetersäure (v. A., *M.* **20**, 446, 448). Beim Erhitzen von Hydrochlorcinchonin-bis-hydrochlorid mit Wasser im Rohr auf 140° (HE., *A.* **276**, 116; vgl. SK., *M.* **20**, 576). Aus Hydrobromcinchonin bezw. dessen Bis-hydrobromid beim Kochen mit alkoh. Kalilauge (CORDIER v. LÖWENHAUPT, *M.* **19**, 462, 467; LANGER, *M.* **22**, 154) oder mit Silbernitrat in verd. Alkohol (LA., *M.* **22**, 154). Beim Kochen von Hydrojodcinchonin mit wäßr. Phosphorsäure (KOENIGS, HÖPPNER, *B.* **31**, 2360), beim Erhitzen von Hydrojodcinchonin-bis-hydrojodid mit Wasser im Rohr auf 150—160° (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* **14**, 371; *B.* **26**, 2005) oder beim Kochen dieser Verbindung mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (SK., ZWERGER, *M.* **21**, 540, 541; vgl. PUM, *M.* **13**, 689; SK., *M.* **20**, 573), in besserer Ausbeute beim Behandeln einer Lösung von Hydrojodcinchonin in schwefelsäurehaltigem Wasser mit Silbernitrat im Wasserbad (HLAVNIČKA, *M.* **22**, 194; vgl. P., *M.* **13**, 680; SK., *M.* **20**, 573). Beim Kochen von Hydrojodapocinchonin-bis-hydrojodid (S. 410) mit alkoh. Kalilauge (SK., ZW., *M.* **21**, 540; HL., *M.* **22**, 199). Beim Erhitzen von α- oder β-Isocinchonin (Syst. No. 4495) mit Schwefelsäure (D: 1,76) auf 100° (SK., *M.* **22**, 186) oder mit Salzsäure (D: 1,125) im Rohr auf 140—150° (HE., *A.* **276**, 99; vgl. SK., *M.* **20**, 575).

Prismen (aus Alkohol). F: 214—216° (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* **14**, 375), 216° (HESSE, *A.* **276**, 100; CORDIER v. LÖWENHAUPT, *M.* **19**, 467; SKRAUP, *M.* **20**, 575), 219° (unkorr.) (HLAVNIČKA, *M.* **22**, 195). 1 Tl. löst sich bei 20° in 26 Tln. Alkohol (v. ARLT, *M.* **20**, 438). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, sehr schwer in Chloroform, unlöslich in Wasser (HE., *A.* **205**, 331). Sehr schwer löslich in Benzol und Ligroin, in krystallisiertem Zustand sehr schwer löslich in Äther (KOENIGS, HÖPPNER, *B.* **31**, 2360). $[\alpha]_D^{15}$: +166,8° (absol. Alkohol; c = 3) (HE., *A.* **276**, 100); $[\alpha]_D^{20}$: +167,4° (absol. Alkohol; c = 3) (Co. v. Lö., *M.* **19**, 467), +164,8° (absol. Alkohol; c = 3) (SK., *M.* **20**, 575), +163,2° (absol. Alkohol;

[1]) Vgl. hierzu S. 404 Anm. 1.

c = 1) (v. A., *M.* **20**, 445); $[\alpha]_D^{15}$: +212,5° (1 Mol Base + 2 Mol HCl in Wasser; c = 2) (HE., *A.* **205**, 331). Einfluß von Säuren auf das Drehungsvermögen von Apocinchonin: OUDEMANS, *R.* 1, 176, 177. Brechungsvermögen des Bis-hydrochlorids in wäßr. Lösung: ZWERGER, *M.* **24**, 130.

Bei der Oxydation von Apocinchoninsulfat mit Chromschwefelsäure wurden Kohlendioxyd, Essigsäure, Ameisensäure, Cinchoninsäure, Kynurin (Bd. XXI, S. 83) und Allomerochinen (Bd. XXII, S. 20, 634) isoliert (SKRAUP, ZWERGER, *M.* **23**, 457). Zur Einw. von Kaliumpermanganat in verd. Schwefelsäure vgl. SK., ZW., *M.* **23**, 463. Apocinchonin liefert bei der Einw. von Chlor in konz. Salzsäure im Wasserbad Apocinchonindichlorid (S. 407) (SK., ZW., *M.* **25**, 905). Gibt beim Behandeln mit Brom in Tetrachlorkohlenstoff ein unbeständiges, in orangegelben Prismen krystallisierendes Perbromid, in Chloroform + Alkohol das Bis-hydrobromid des Hydrobromcinchonins (S. 408) (ZW., *M.* **24**, 127, 129; vgl. LÉGER, *Bl.* [4] **23** [1918], 140; JUNGFLEISCH, LÉGER, *A. ch.* [9] **14** [1920], 149). Beim Erhitzen von Apocinchonin mit Salzsäure (bei —17° gesättigt) im Rohr auf 140° entsteht Hydrochlorcinchonin (Gemisch zweier diastereoisomerer Formen; vgl. GOODSON, *Soc.* **1935**, 1094) (S. 406) (HESSE, *A.* **205**, 348; **276**, 112; vgl. SK., *M.* **20**, 581); geringe Mengen Hydrochlorcinchonin entstehen auch bei längerem Erhitzen mit konz. Salzsäure im Wasserbad (SK., ZW., *M.* **25**, 903). Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) im Wasserbad führt zu Hydrojodapocinchonin (S. 410) (HLAVNIČKA, *M.* **22**, 198; vgl. PUM, *M.* **13**, 683; LÉ., *Bl.* [4] **23** [1918], 242; J., LÉ., *A. ch.* [9] **14** [1920], 152). Beim Erhitzen des bei 100° getrockneten Monohydrochlorids mit Phosphorpentachlorid in Chloroform im Wasserbad entsteht Apocinchoninchlorid (S. 249) (v. PECSICS, *M.* **23**, 447). Erhitzt man saures Apocinchoninsulfat ($C_{19}H_{22}ON_2 + H_2SO_4$) auf 130—140°, so erhält man Apocinchotoxin (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3571) (HE., *A.* **205**, 330; HL., *M.* **22**, 201); läßt man 63%ige Schwefelsäure auf Apocinchoninsulfat ($2C_{19}H_{22}ON_2 + H_2SO_4$) bei 100° einwirken, so entsteht β-Isocinchonin (Syst. No. 4495) (HL., *M.* **22**, 203). — Apocinchonin liefert beim Erhitzen mit 1 Mol Methyljodid in Methanol im Rohr auf 100° Apocinchonin-Chld-jodmethylat, mit 2 Mol Methyljodid in Chloroform im Rohr auf 100° Apocinchonin-bis-jodmethylat; erhitzt man Apocinchonin-monohydrojodid mit 1 Mol Methyljodid in Methanol im Rohr auf 100°, so erhält man Apocinchonin-Ch-jodmethylat (v. PE., *M.* **23**, 449, 450, 451). Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht O-Acetyl-apocinchonin (HE., *A.* **205**, 335, 338; v. PE., *M.* **23**, 444). Geschwindigkeit der Acetylierung von saurem Apocinchoninsulfat mit Eisessig + Essigsäureanhydrid: SK., *M.* **24**, 331. Durch Einw. von Phenylisocyanat in Xylol im Rohr bei 100° erhält man O-Anilinoformyl-apocinchonin (HL., *M.* **22**, 200).

```
CH3·CH:C—CH—CH2
       |  |   |
       | CH2  |
       |  |   |
       | CH2  |
       |  |   |
      H2C—NH CH2·CO·C9H6N
```

$C_{19}H_{22}ON_2 + HCl + 2H_2O$. Nadeln. $[\alpha]_D^{15}$: +139° (Wasser; c = 0,006) (OUDEMANS, *R.* 1, 176). — $C_{19}H_{22}ON_2 + HBr + H_2O$. Nadeln. $[\alpha]_D^{15}$: +126° (Wasser; c = 0,008) (OU.). — $C_{19}H_{22}ON_2 + HI + H_2O$. Säulen (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Methanol (v. PECSICS, *M.* **23**, 451). $[\alpha]_D^{15}$: +117,2° (Wasser; c = 0,006) (OU.). — $C_{19}H_{22}ON_2 + 2HI + H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser) (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* **14**, 374). F: 236° bis 239° (HLAVNIČKA, *M.* **22**, 198). Löslich bei Zimmertemperatur in ca. 25 Tln. 53 vol.-%igem Alkohol (HL.). — $C_{19}H_{22}ON_2 + HClO_3$. $[\alpha]_D^{15}$: +129° (Wasser; c = 0,007) (OU.). — $C_{19}H_{22}ON_2 + HClO_4 + H_2O$. $[\alpha]_D^{15}$: +124,9° (Wasser; c = 0,005) (OU.). — $2C_{19}H_{22}ON_2 + H_2SO_4$. Nadeln mit $1^1/_2$(?) (v. ARLT, *M.* **20**, 438) oder 2(?) (HESSE, *A.* **205**, 332; **276**, 101) H_2O; krystallisiert auch mit $3H_2O$ (OU., *R.* 1, 176; HE., *A.* **276**, 116). 20 cm³ Wasser lösen bei 20° 0,1635 g (wasserfreies Salz); leichter löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol (LI., FL., *M.* **14**, 373). $[\alpha]_D^{15}$: +130° [Wasser; c = 0,005 (Salz mit $3H_2O$)] (OU.). — $C_{19}H_{22}ON_2 + H_2SO_4 + 3H_2O$. Prismen (aus verd. Alkohol) (HL., *M.* **22**, 196). — $C_{19}H_{22}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Tafeln (LI., FL., *M.* **14**, 374). — $C_{19}H_{22}ON_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Krystalle (HE., *A.* **276**, 100; KOENIGS, HÖPPNER, *B.* **31**, 2360). Schwer löslich in Wasser (HE.). — Oxalat $2C_{19}H_{22}ON_2 + C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Schwer löslich in Wasser (OU.). — Succinat $2C_{19}H_{22}ON_2 + C_4H_6O_4 + 6H_2O$. Krystalle (aus warmem Wasser oder verd. Alkohol oder bernsteinsäurehaltigem Wasser). Hexagonal (trapezoedrisch) (WYRUBOW, *A. ch.* [7] **1**, 89; vgl. *Groth*, *Ch. Kr.* **5**, 942). Schwer löslich in kaltem Wasser (JUNGFLEISCH, LÉGER, *C. r.* **105**, 1257; **106**, 1411; *Bl.* [2] **49**, 747; vgl. J., LÉ., *C. r.* **117**, 43).

O-Acetyl-apocinchonin $C_{21}H_{24}O_2N_2 = NC_7H_{10}(:CH\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_9H_6N$. *B.* Beim Erwärmen von Apocinchonin mit Essigsäureanhydrid auf 60—80° (HESSE, *A.* **205**, 335, 338) oder auf 100° (v. PECSICS, *M.* **23**, 444). — Platten (aus Ligroin). F: 92—94° (v. P.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (v. P.). $[\alpha]_D^{15}$: +71,4° (97 vol.-%iger Alkohol; c = 2) (H.). Wird durch Kochen mit alkoh. Kalilauge zu Apocinchonin und Essigsäure verseift (H.; v. P.). — $C_{21}H_{24}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Blaßgelbe Flocken (H.).

O-Benzoyl-apocinchonin $C_{26}H_{26}O_2N_2 = NC_7H_{10}(:CH\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot C_9H_6N$. *B.* Beim Schütteln von Apocinchonin mit Benzoylchlorid in Benzol (v. PECSICS, *M.* **23**, 445).

— Nadeln (aus Äther). F: 118—119°. — $C_{26}H_{26}O_2N_2 + HCl + 2H_2O$. Säulen (aus 50%igem Alkohol). Verwittert bei längerem Verweilen an der Luft. F: 223°. Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol.

O-Anilinoformyl-apocinchonin $C_{26}H_{27}O_2N_3 = NC_7H_{10}(:CH\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C_9H_6N$. *B.* Beim Erhitzen von Apocinchonin mit Phenylisocyanat in Xylol im Rohr auf 100° (HLAVNIČKA, *M.* **22**, 200). — Mikroskopische Prismen (aus 60%igem Alkohol). F: 191,5° bis 192°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin.

Apocinchonin-Chld-hydroxymethylat $C_{20}H_{26}O_2N_2 = (HO)(CH_3)NC_7H_{10}(:CH\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_6N$. — Jodid $C_{20}H_{25}ON_2\cdot I + \frac{1}{2}H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Apocinchonin mit 1 Mol Methyljodid in Methanol im Rohr im Wasserbad (v. PECSICS, *M.* **23**, 449). Farblose Platten oder Nadeln (aus Wasser). F: 245°. Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, schwer in Methanol. — $C_{20}H_{25}ON_2\cdot I + HI$. Bernsteingelbe Platten (aus Wasser). F: ca. 232°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser; leichter löslich in Alkohol als in Methanol.

Apocinchonin-Ch-hydroxymethylat $C_{20}H_{26}O_2N_2 = NC_7H_{10}(:CH\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_6N(CH_3)\cdot OH$. — Jodid. *B.* Entsteht in Form des Hydrojodids bei der Einw. von 1 Mol Methyljodid auf Apocinchonin-monohydrojodid in Methanol im Rohr bei 100° (v. PECSICS, *M.* **23**, 451). — $C_{20}H_{25}ON_2\cdot I + HI + \frac{1}{2}H_2O$. Citronengelbe Nadeln (aus Wasser). F: 250° bis 253°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Methanol, unlöslich in Äther. Wird durch Ammoniak oder Kalilauge zersetzt.

Apocinchonin-bis-hydroxymethylat $C_{21}H_{30}O_3N_2 = (HO)(CH_3)NC_7H_{10}(:CH\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_6N(CH_3)\cdot OH$. — Dijodid $C_{21}H_{28}ON_2I_2 + 2H_2O$. *B.* Aus 1 Mol Apocinchonin und 2 Mol Methyljodid in Chloroform im Rohr bei 100° (v. PECSICS, *M.* **23**, 450). Rote Nadeln (aus Wasser) oder granatfarbene Krystalle (aus Alkohol). F: 235°. Leicht löslich in heißem Wasser und warmem Alkohol.

b) *[5-Äthyliden-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol aus Cinchonidin bezw. dessen Derivaten* $C_{19}H_{22}ON_2$, Formel I.

I. $CH_3\cdot CH:C—CH—CH_2$; CH_2; CH_2; $H_2C—N—CH\cdot CH(OH)\cdot C_9H_6N$

α) *Apocinchonidin* $C_{19}H_{22}ON_2$, Formel I. Zur Konstitution und Konfiguration vgl. LÉGER, *Bl.* [4] **25** [1919], 578; JUNGFLEISCH, LÉGER, *A. ch.* [9] **14** [1920], 182. — *B.* Bei 6—10-stdg. Erhitzen von Cinchonidin (S. 437) mit Salzsäure (D: 1,125) im Rohr auf 140—150° (HESSE, *A.* **205**, 323, 327). — Blättchen (aus Alkohol). F: 225° (unkorr.) (Zers.) (H.), 254,7—256,7° (korr.) (L., *Bl.* [4] **25** [1919], 574). Sehr schwer löslich in kaltem verdünntem Alkohol, schwer in Äther und Chloroform, fast unlöslich in kaltem Wasser (H.). $[\alpha]_D^{15}$: —129,2° (97 vol.-%iger Alkohol; c = 0,8), —160,4° (1 Mol Base + 3 Mol HCl in Wasser; c = 2) (H.); $[\alpha]_D^{21}$: —134,4° (absol. Alkohol; c = 1), —166,6° (1 Mol Base + 3 Mol HCl in Wasser; c = 0,8) (L.). Die Lösungen fluorescieren nicht (H.). Die neutrale salzsaure Lösung gibt mit Seignettesalz keinen Niederschlag (H.). — Beim Erhitzen mit Salzsäure (bei —17° gesättigt) im Rohr auf 140—150° entsteht Hydrochlorapocinchonidin (S. 411) (H., *A.* **205**, 340, 346). — Die Lösungen schmecken stark bitter (H.). — $C_{19}H_{22}ON_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Krystallinischer Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser (H.).

Das von HESSE, *A.* **243**, 149 beim Lösen von Cinchonidinsulfat in konz. Schwefelsäure erhaltene Isocinchonidin $C_{19}H_{22}ON_2$ war vermutlich unreines Apocinchonidin (vgl. PANETH, *M.* **32** [1911], 260, 270; LÉGER, *Bl.* [4] **25**, 573, 574).

O-Acetylderivat $C_{21}H_{24}O_2N_2 = NC_7H_{10}(:CH\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_9H_6N$. *B.* Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf Apocinchonidin bei 60—80° (HESSE, *A.* **205**, 335, 338). — Amorph. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, sehr schwer in Wasser. $[\alpha]_D^{15}$: —61,8° (97 vol.-%iger Alkohol; c = 2), —87,9° (1 Mol Base + 3 Mol HCl in Wasser; c = 2). — $C_{21}H_{24}O_2N_2 + 2HCl + 2AuCl_3 + H_2O$. Gelbe, amorphe Flocken. Unlöslich in kaltem Wasser. — $C_{21}H_{24}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelber, krystallinischer Niederschlag.

β) *β-Cinchonidin* $C_{19}H_{22}ON_2$, Formel I (s. o.). Wahrscheinlich diastereoisomer mit Apocinchonidin in bezug auf die Doppelbindung (LÉGER, *Bl.* [4] **25**, 578; JUNGFLEISCH, LÉGER, *A. ch.* [9] **14**, 182). — *B.* In geringer Menge neben Apocinchonidin bei 6-stdg. Erhitzen von Cinchonidin mit Salzsäure (D: 1,125) im Rohr auf 140—150° (HESSE, *A.* **205**, 323, 327). — Prismen (aus starkem Alkohol), Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 206—207° (unkorr.) (Zers.) (H.), 240—241° (korr.) (Zers.) (L., *Bl.* [4] **25**, 574). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, sehr schwer in Äther (H.). $[\alpha]_D^{21}$: —126,6° (absol. Alkohol; c = 0,5) (L.); $[\alpha]_D^{15}$: —181,4° (1 Mol Base + 3 Mol HCl in Wasser; c = 1,3) (H.); $[\alpha]_D^{21}$: —181,5° (1 Mol Base + 3 Mol HCl in Wasser; c = 1,3) (L.). — Liefert beim Erhitzen mit Salzsäure (bei —17° gesättigt) im Rohr auf 140—150° Hydrochlorapocinchonidin (S. 411) (H., *A.* **205**, 340, 346). — $C_{19}H_{22}ON_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Dunkelgelber, krystallinischer Niederschlag (H.). — Basisches Salz der d-Weinsäure. Prismen. Sehr schwer löslich in Wasser (H.).

Über das vielleicht β-Cinchonidin enthaltende „Homocinchonidin“ von HESSE vgl. die Angaben bei Cinchonidin, S. 438.

γ) ***β-Cinchonidin von Neumann*** und ***γ-Cinchonidin*** s. bei Hydrojodcinchonidin, S. 412.

4. ***5-Vinyl-2-[6-oxy-lepidyl]-chinuclidin, [5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-methan*** $C_{19}H_{22}ON_2$, s. nebenstehende Formel. Derivate dieser Formel existieren in zwei diastereoisomeren, sterisch dem Chinidin und dem Chinin entsprechenden Formen, die sich durch räumliche Anordnung an dem mit * bezeichneten Kohlenstoffatom unterscheiden (vgl. RABE, *A.* 373 [1910], 90).

$CH_2:CH\cdot HC—CH—CH_2$; CH_2 ; CH_2 ; $H_2C—N—\overset{*}{C}H\cdot CH_2\cdot$ [Chinolinring mit OH und N]

a) ***Sterisch dem Chinidin entsprechende Reihe.***

[5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-methan, Desoxychinidin, Desoxyconchinin $C_{20}H_{24}ON_2 = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH_2\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Beim Stehenlassen einer Lösung von Chinidinchlorid in verd. Schwefelsäure mit Eisenfeile (KOENIGS, *B.* 28, 3147). — Trikline (MUTHMANN) Krystalle mit $2H_2O$ (aus Äther); wird im Vakuum über Schwefelsäure wasserfrei (K., *B.* 28, 3147). F: 80—82° (K., *B.* 28, 3147). In alkoh. Lösung stark rechtsdrehend (K., *B.* 28, 3148). Sehr verdünnte Lösungen in Alkohol oder Weinsäure fluorescieren intensiv violettblau (K., *B.* 28, 3148). Gibt mit Chlorwasser und Ammoniak eine grüne Färbung (K., *B.* 29, 373). — Stark giftig (TAPPEINER, *B.* 31, 2358).

[5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-chlormethan, Chinidinchlorid, Conchininchlorid $C_{20}H_{23}ON_2Cl = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CHCl\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Beim Erhitzen von bei 110° getrocknetem Chinidin-monohydrochlorid (Syst. No. 3538) mit Phosphorpentachlorid in Chloroform (COMSTOCK, KOENIGS, *B.* 18, 1223). — Krystalle (aus Benzol + Äther). F: 131—132° (C., K.). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, ziemlich schwer in Äther, schwer in Ligroin (C., K.). In alkoh. Lösung rechtsdrehend (K., *B.* 29, 373). — Liefert bei der Reduktion mit Eisenfeile und verd. Schwefelsäure Desoxychinidin (K., *B.* 28, 3147). Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge Chinen (S. 449) (C., K.). Wird durch Chlorwasser und Ammoniak grün gefärbt (C., K.).

b) ***Sterisch dem Chinin entsprechende Reihe.***

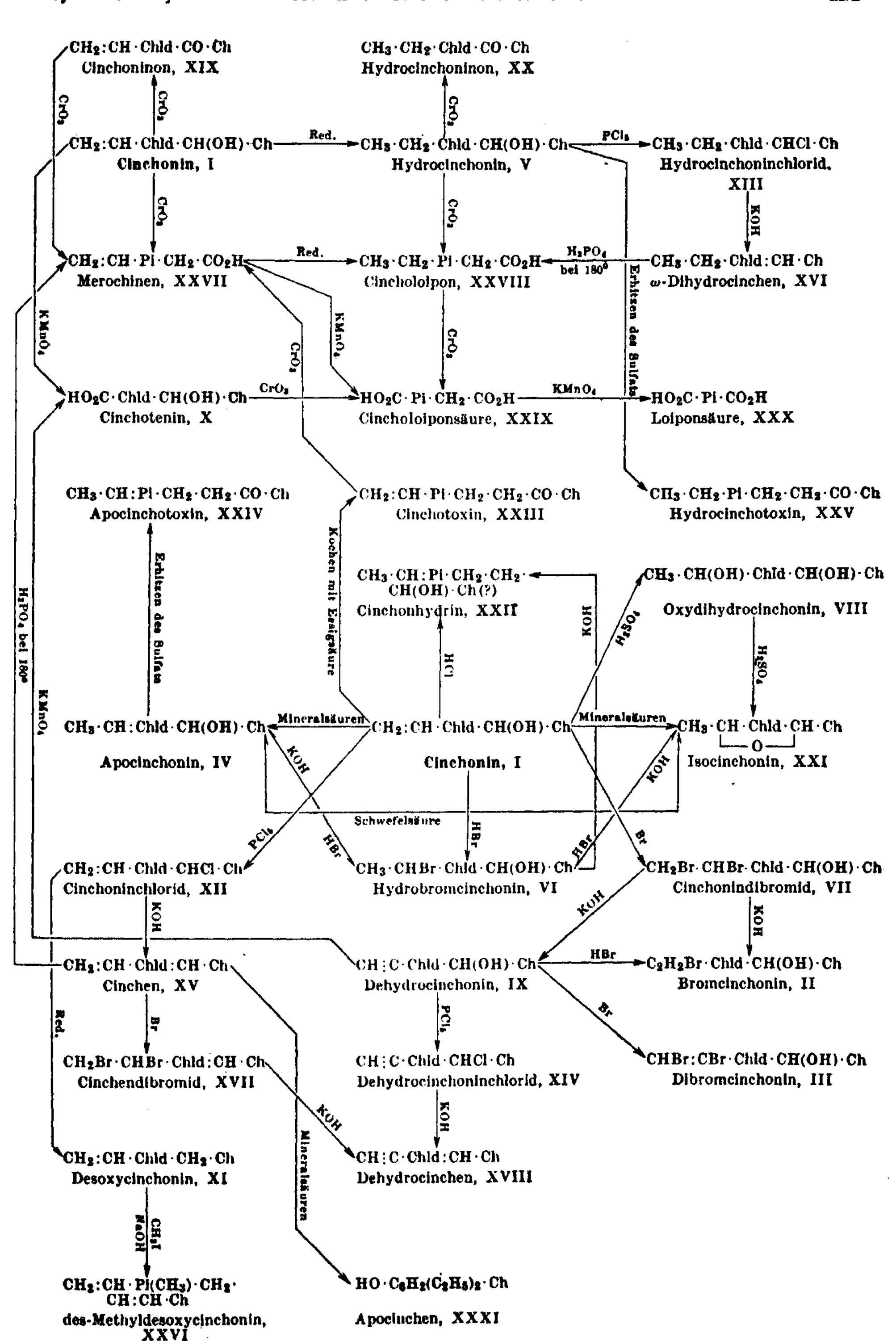
[5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-methan, Desoxychinin $C_{20}H_{24}ON_2 = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH_2\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Durch Reduktion von Chininchlorid mit Eisenfeile und verd. Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (KOENIGS, *B.* 29, 372). — Nadeln mit $2^1/_2H_2O$ (aus verd. Alkohol oder aus Äther); schmilzt wasserhaltig bei ca. 52°; wird bei 100° wasserfrei (K.). Kaum löslich in Wasser, leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, etwas schwerer in Ligroin (K.). In alkoh. Lösung linksdrehend (K.). Verdünnte Lösungen fluorescieren blau (K.). Wird durch Chlorwasser und Ammoniak grün gefärbt (K.). — Stark giftig (TAPPEINER, *B.* 31, 2358). — $C_{20}H_{24}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ bei 100°). Krystalle (aus verd. Salzsäure). Schmilzt noch nicht bei 260° (K.).

[5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-chlormethan, Chininchlorid $C_{20}H_{23}ON_2Cl = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CHCl\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Beim Erwärmen von getrocknetem salzsaurem Chinin (Syst. No. 3538) mit Phosphorpentachlorid in Chloroform (COMSTOCK, KOENIGS, *B.* 17, 1988). — Krystalle (aus Benzol + Äther). Monoklin (bisphenoidisch) (GRÜNLING, *Z. Kr.* 13, 39; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 936). F: 151° (C., K.). In alkoh. Lösung rechtsdrehend (K., *B.* 29, 373). Die Lösung in verd. Schwefelsäure fluoresciert nicht (C., K.). Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge entsteht Chinen (S. 449) (C., K.). Mit Chlorwasser und Ammoniak tritt eine gelbgrüne Färbung auf (C., K.).

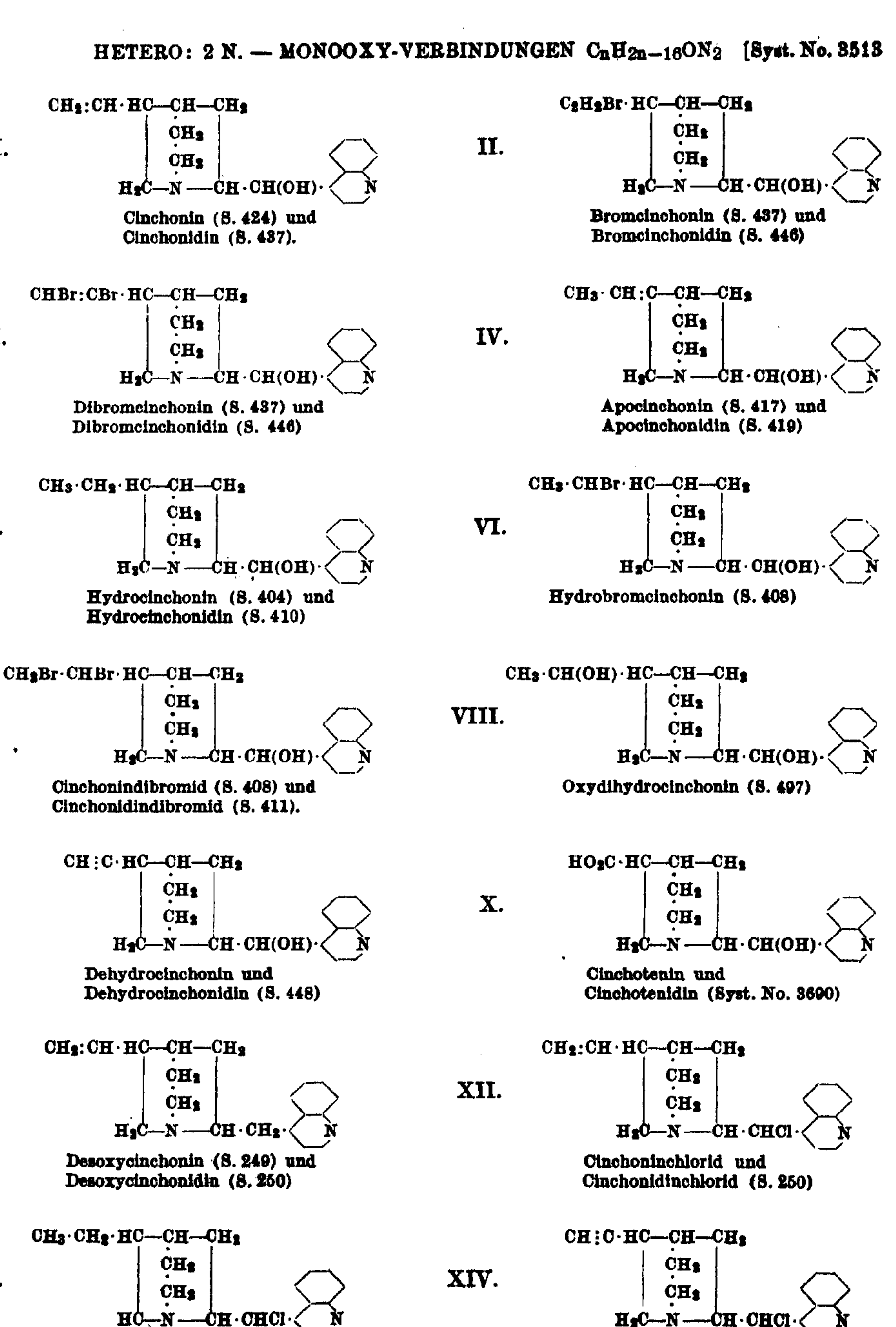
Tabellarische Übersicht über die Umwandlungen des Cinchonins.

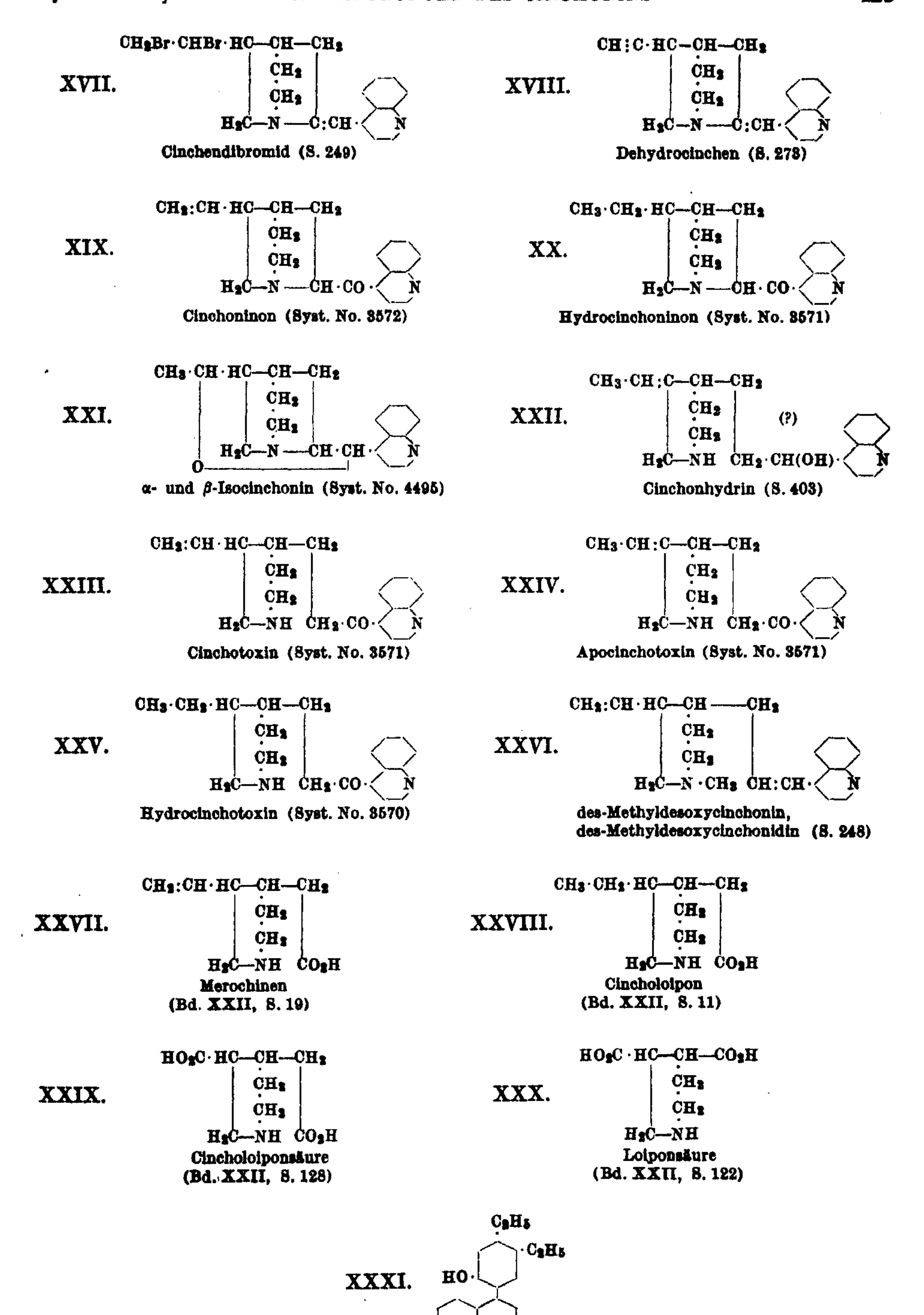
Vorbemerkung. Die römischen Zahlen hinter den Namen weisen auf die betreffenden Strukturformeln auf S. 422 und 423 hin. Die Bedeutung der in dieser Tabelle gebrauchten Abkürzungen ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

$—HC—CH—CH_2$; CH_2 ; CH_2 ; $H_2C—N—CH—$	$=C—CH—CH_2$; CH_2 ; CH_2 ; $H_2C—N—CH—$	$—HC—CH—CH_2$; CH_2 ; CH_2 ; $H_2C—N—C=$	$—HC—CH—$; CH_2 ; CH_2 ; $H_2C—NH$	$=C—CH—$; CH_2 ; CH_2 ; $H_2C—NH$	[Chinolinring]
·Chld·	:Chld·	·Chld:	·Pi·	:Pi·	·Ch



CH₂:CH·Chld·CO·Ch
Cinchoninon, XIX
CH₃·CH₂·Chld·CO·Ch
Hydrocinchoninon, XX
CrO₃
CH₂:CH·Chld·CH(OH)·Ch
Cinchonin, I
Red.
CH₃·CH₂·Chld·CH(OH)·Ch
Hydrocinchonin, V
PCl₅
CH₃·CH₂·Chld·CHCl·Ch
Hydrocinchoninchlorid, XIII
KOH
CH₂:CH·Pi·CH₂·CO₂H
Merochinen, XXVII
CH₃·CH₂·Pi·CH₂·CO₂H
Cincholoipon, XXVIII
H₃PO₄ bei 180°
CH₃·CH₂·Chld:CH·Ch
ω-Dihydrocinchen, XVI
KMnO₄
Erhitzen des Sulfats
HO₂C·Chld·CH(OH)·Ch
Cinchotenin, X
HO₂C·Pi·CH₂·CO₂H
Cincholoiponsäure, XXIX
HO₂C·Pi·CO₂H
Loiponsäure, XXX
CH₃·CH:Pi·CH₂·CH₂·CO·Ch
Apocinchotoxin, XXIV
CH₂:CH·Pi·CH₂·CH₂·CO·Ch
Cinchotoxin, XXIII
CH₃·CH₂·Pi·CH₂·CH₂·CO·Ch
Hydrocinchotoxin, XXV
H₃PO₄ bei 180°
Kochen mit Essigsäure
CH₃·CH:Pi·CH₂·CH₂·CH(OH)·Ch(?)
Cinchonhydrin, XXII
HCl
CH₃·CH(OH)·Chld·CH(OH)·Ch
Oxydihydrocinchonin, VIII
H₂SO₄
CH₃·CH:Chld·CH(OH)·Ch
Apocinchonin, IV
Mineralsäuren
CH₂:CH·Chld·CH(OH)·Ch
Cinchonin, I
CH₃·CH·Chld·CH·Ch
O
Isocinchonin, XXI
Schwefelsäure
HBr
Br
CH₂:CH·Chld·CHCl·Ch
Cinchoninchlorid, XII
CH₃·CHBr·Chld·CH(OH)·Ch
Hydrobromcinchonin, VI
CH₂Br·CHBr·Chld·CH(OH)·Ch
Cinchonindibromid, VII
CH₂:CH·Chld:CH·Ch
Cinchen, XV
CH:C·Chld·CH(OH)·Ch
Dehydrocinchonin, IX
C₂H₂Br·Chld·CH(OH)·Ch
Bromcinchonin, II
Red.
CH₂Br·CHBr·Chld:CH·Ch
Cinchendibromid, XVII
CH:C·Chld·CHCl·Ch
Dehydrocinchoninchlorid, XIV
CHBr:CBr·Chld·CH(OH)·Ch
Dibromcinchonin, III
CH₂:CH·Chld·CH₂·Ch
Desoxycinchonin, XI
CH:C·Chld:CH·Ch
Dehydrocinchen, XVIII
CH₃I NaOH
CH₂:CH·Pi(CH₃)·CH₂·CH:CH·Ch
des-Methyldesoxycinchonin, XXVI
HO·C₆H₂(C₂H₅)₂·Ch
Apocinchen, XXXI


I.
Cinchonin (S. 424) und Cinchonidin (S. 437).
II.
Bromcinchonin (S. 437) und Bromcinchonidin (S. 446)
III.
Dibromcinchonin (S. 437) und Dibromcinchonidin (S. 446)
IV.
Apocinchonin (S. 417) und Apocinchonidin (S. 419)
V.
Hydrocinchonin (S. 404) und Hydrocinchonidin (S. 410)
VI.
Hydrobromcinchonin (S. 408)
VII.
Cinchonindibromid (S. 408) und Cinchonidindibromid (S. 411).
VIII.
Oxydihydrocinchonin (S. 497)
IX.
Dehydrocinchonin und Dehydrocinchonidin (S. 448)
X.
Cinchotenin und Cinchotenidin (Syst. No. 3690)
XI.
Desoxycinchonin (S. 249) und Desoxycinchonidin (S. 250)
XII.
Cinchoninchlorid und Cinchonidinchlorid (S. 250)
XIII.
Hydrocinchoninchlorid (S. 222)
XIV.
Dehydrocinchoninchlorid (S. 265)
XV.
Cinchen (S. 266)
XVI.
ω-Dihydrocinchen (S. 248)


XVII.
Cinchendibromid (S. 249)
XVIII.
Dehydrocinchen (S. 278)
XIX.
Cinchoninon (Syst. No. 3572)
XX.
Hydrocinchoninon (Syst. No. 3571)
XXI.
α- und β-Isocinchonin (Syst. No. 4495)
XXII.
Cinchonhydrin (S. 403)
XXIII.
Cinchotoxin (Syst. No. 3571)
XXIV.
Apocinchotoxin (Syst. No. 3571)
XXV.
Hydrocinchotoxin (Syst. No. 3570)
XXVI.
des-Methyldesoxycinchonin,
des-Methyldesoxycinchonidin (S. 248)
XXVII.
Merochinen
(Bd. XXII, S. 19)
XXVIII.
Cincholoipon
(Bd. XXII, S. 11)
XXIX.
Cincholoiponsäure
(Bd. XXII, S. 128)
XXX.
Loiponsäure
(Bd. XXII, S. 122)
XXXI.
Apocinchen
(KENNER, STATHAM, Soc. 1935, 299;
vgl. Bd. XXI, S. 147)

5. ***[5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol*** $C_{19}H_{22}ON_2$, s. nebenstehende Formel). Tritt in zwei, als Cinchonin und Cinchonidin bezeichneten diastereoisomeren Formen auf, die sich durch die räumliche Anordnung an den beiden mit * bezeichneten Kohlenstoffatomen unterscheiden[1]). Zur Stereochemie der Cinchonin-Cinchonidin-Reihe vgl. RABE, *A.* **373** [1910], 89; **492** [1931], 251; **514** [1934], 62.

CH_2:CH·HC—CH—CH_2 | CH_2 | CH_2 | H_2C—N——CH·CH(OH)·C_9H_6N (* *)

a) ***[5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol vom Schmelzpunkt 264°, Cinchonin,*** $C_{19}H_{22}ON_2$, s. nebenstehende Formel[2]). *Literatur:* E. COMANDUCCI, Die Konstitution der Chinaalkaloide [Stuttgart 1911].

CH_2:CH·HC—CH—CH_2 | CH_2 | CH_2 | H_2C—N——CH·CH(OH)·C_9H_6N

Chld Ch

Geschichtliches.

GOMES („Ensaio sobre a cinchonino", Lisboa 1810; Memoria de Mathematica e Physica da Academia Real das Sciencias de Lisboa, Bd. III [1812], Tl. 1, S. 202) isolierte als erster aus peruanischer Chinarinde eine krystallinische Substanz von fieberherabsetzender Wirkung, die er Cinchonin nannte. PELLETIER, CAVENTOU, *A. ch.* [2] **15** [1820], 291, 342 erhielten das Cinchonin in reinerer Form und wiesen seine basische Natur nach. Die Zusammensetzung des Cinchonins wurde von LAURENT, *A. ch.* [3] **19**, 365 festgestellt und von SKRAUP, *A.* **197**, 357 und HESSE, *A.* **205**, 213 bestätigt. Die Aufklärung der Konstitution erfolgte hauptsächlich durch die Arbeiten von KOENIGS, SKRAUP und RABE (vgl. KOENIGS, *A.* **347**, 143; RABE, *B.* **41**, 63; *A.* **364**, 330; **365**, 359).

Vorkommen, Bildung und Darstellung.

Cinchonin findet sich neben Chinin und anderen Alkaloiden in der Rinde vieler Cinchona-Arten, vorherrschend (bis ca. 5,5%) in der Huanuco-China (aus Cinchona micrantha und anderen peruanischen Rinden) (vgl. PELLETIER, CAVENTOU, *A. ch.* [2] **15**, 291, 360; REICHARDT, Über die chemischen Bestandteile der Chinarinden [Braunschweig 1855]; ERDMANN, *A.* **100**, 345; HESSE, *A.* **166**, 254; PAUL, *Pharm. J.* [3] **13**, 897; TSCHIRCH, Handbuch der Pharmakognosie, Bd. III, Abt. I [Leipzig 1923], S. 543 ff.; WEHMER, Die Pflanzenstoffe, 2. Aufl., Bd. II [Jena 1931], S. 1152 ff.). Als Nebenalkaloid in der Rinde von Remijia pedunculata (HESSE, *B.* **4**, 820; **16**, 59) und Remijia Purdieana (ARNAUD, *C. r.* **93**, 594; *A. ch.* [6] **19**, 94; HESSE, *A.* **225**, 218).

Cinchonin entsteht in geringer Menge bei der Reduktion von Cinchoninon (Syst. No. 3572) mit Natrium + Alkohol oder mit Eisenfeile + Essigsäure (RABE, *B.* **41**, 67).

Darstellung und Trennung von anderen Chinaalkaloiden: Man fällt aus den Mutterlaugen von der Darstellung des Chininsulfats mit verd. Natronlauge die freien Basen, löst sie bei Siedehitze in verd. Schwefelsäure (so daß die Reaktion gegen Lackmus schwach sauer ist), trennt nach mehrtägigem Stehen von noch ausgeschiedenem Chininsulfat und läßt die Mutterlauge in ein warmes Gemisch von Toluol und verd. Natronlauge fließen; das ungelöst zurückbleibende rohe Cinchonin reinigt man durch Umkrystallisieren des Sulfats aus Wasser unter Zusatz von Entfärbungskohle (EMDE in ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. III [Berlin-Wien 1929], S. 188, 191; vgl. HESSE, *A.* **122**, 227). — Man scheidet aus den Chininsulfat-Mutterlaugen mit konz. Seignettesalz-Lösung das Cinchonidintartrat ab, fällt aus dem Filtrat mit Kaliumjodid-Lösung das jodwasserstoffsaure Chinidin, behandelt die Mutterlauge von diesem mit Kalkmilch oder Natronlauge, zieht den Niederschlag mit siedendem Alkohol aus und reinigt das beim Erkalten ausgeschiedene rohe Cinchonin durch Überführung in das Sulfat, Umkrystallisieren desselben, Zersetzung mit Alkali und Umkrystallisieren der Base aus Alkohol (VOGTHERR in ULLMANNS Enzyklopädie, 2. Aufl., Bd. I [Berlin-Wien, 1928], S. 219). Trennung des Cinchonins von Hydrocinchonin: FORST, BÖHRINGER, *B.* **15**, 520; JUNGFLEISCH, LÉGER, *C. r.* **132**, 829; *Bl.* [3] **25**, 881; vgl. SKRAUP, *M.* **21**, 519. Zur Trennung des Cinchonins von Chinin und anderen Chinaalkaloiden vgl. a. die Angaben bei Chinin, S. 520.

---

[1]) Die beiden anderen aus der verschiedenen Anordnung an den mit * bezeichneten Kohlenstoffatomen sich ergebenden Isomeren, das durch die räumliche Lage des Hydroxyls sich von Cinchonin unterscheidende Epicinchonin und das entsprechende Epimere des Cinchonidins, das Epicinchonidin, wurden nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von RABE und Mitarbeitern, *A.* **492**, 262 dargestellt.

[2]) Vgl. hierzu S. 404 Anm. 1.

Physikalische Eigenschaften.

Prismen (aus Alkohol). Monoklin sphenoidisch (SCHABUS, *J.* **1854**, 509; TÄUBER, *Z. Kr.* **33**, 78; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 909). F: 260° (unkorr.), 268,8° (korr.) (SKRAUP, *A.* **197**, 355), 264,3° (korr.) (JUNGFLEISCH, LÉGER, *C. r.* **132**, 830; *Bl.* [3] **25**, 883). Sublimiert zum Teil unzersetzt (HESSE, *A.* **122**, 230), namentlich beim Erhitzen im Wasserstoff- oder Ammoniakstrom, in gut ausgebildeten Prismen (HLASIWETZ, *A.* **77**, 49). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2543,8 kcal/Mol (BERTHELOT, GAUDECHON, *C. r.* **136**, 181; *A. ch.* [7] **29**, 470). Brechung der Krystalle: KLEY, *R.* **22**, 376; *Fr.* **43**, 164. Ist triboluminescent (TSCHUGAJEW, *B.* **34**, 1823; TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 61). Löslich bei 10° in 3810, bei 20° in 3670 Tln. Wasser (HE., *A.* **122**, 228), bei 18—22° in 4183 Tln. Wasser (BECKURTS, MÜLLER, *C.* **1903** I, 1141), bei Zimmertemperatur in ca. 23000 Tln. Wasser (HATCHER, *C.* **1902** I, 939); die Löslichkeit von Cinchonin in Wasser schwankt sehr je nach Alter, Herstellungsmethode des Alkaloids usw. (SCHAEFER, *C.* **1910** I, 1837). 100 cm³ der gesättigten Lösung von Cinchonin in Methanol enthalten bei 25° 0,9245 g (SILL, *Ph. Ch.* **51**, 588). 100 g der gesättigten Lösung in Alkohol (D: 0,852) enthalten bei 19° 0,78 g, bei 11° 0,72 g (HE., *A.* **122**, 228); 100 cm³ der gesättigten Lösung in absol. Alkohol enthalten bei 25° 0,692 g (SILL). 100 cm³ der gesättigten Lösung in Amylalkohol enthalten 1,3 g (MATOLCSY, *C.* **1906** II, 172). 100 cm³ der gesättigten Lösung in Äther enthalten bei 25° 0,040 g (SILL; vgl. a. MA., *C.* **1906** II, 172); 1 Tl. Cinchonin löst sich bei 18—22° in 1000 Tln. Äther (D: 0,720), in 3985 Tln. mit Äther gesättigtem Wasser, in 811 Tln. mit Wasser gesättigtem Äther (BECK., MÜ.); 1 Tl. löst sich bei 18—20° in 656 Tln. Äther (D^{17}: 0,718), in 741 Tln. mit Wasser gesättigtem Äther, in 743 Tln. 4% Alkohol enthaltendem Äther (HILLE, *Ar.* **241**, 59, 61, 62). 1 Tl. löst sich bei 18—22° in 143 Tln. Chloroform (D: 1,487) (BECK., MÜ.); 100 Tle. Chloroform lösen bei 50° 0,565 Tle. (KÖHLER, *Fr.* **18**, 242); 100 Tle. absol. Chloroform lösen bei 17° 0,28 Tle.; 100 Tle. eines Gemisches von 77,2 Tln. Chloroform und 22,8 Tln. absol. Alkohol lösen bei 17° 5,88 Tle. (OUDEMANS, *Fr.* **11**, 288; *A.* **166**, 75); 100 Tle. eines Gemisches von 2 Vol. Chloroform (D: 1,492) und 1 Vol. 97 vol.-%igem Alkohol lösen bei 15° 5,85 Tle., 100 Tle. eines Gemisches von 2 Vol. Chloroform und 1 Vol. 90 vol.-%igem Alkohol lösen bei 15° 6,2 Tle. (HE., *A.* **176**, 204). 1 Tl. Cinchonin löst sich bei 18—22° in 2770 Tln. Tetrachlorkohlenstoff (BECK., MÜ.). 100 cm³ der gesättigten Lösung in Aceton enthalten bei 25° 0,0715 g (SILL). 1 Tl. Cinchonin löst sich bei 18—22° in 1390 Tln. Essigester, in 1834 Tln. Benzol (BECK., MÜ.). 1 Tl. löst sich bei 15° in 7407 Tln., bei 138° in 170 Tln. Xylol (SWAVING, *R.* **4**, 186); 1 g löst sich bei 138—139° in ca. 70 cm³ Xylol (SKRAUP, ZWERGER, *M.* **21**, 552 Anm.). 1 Tl. löst sich bei 18—22° in 2986 Tln. Petroläther (Kp: 59—64°) (BECK., MÜ.). $[\alpha]_D^{8}$: +230,5° (97 vol.-%iger Alkohol; c = 0,7); $[\alpha]_D^{15}$: +226,4° (97 vol.-%iger Alkohol; c = 0,5) (HE., *A.* **182**, 130, 143); $[\alpha]_D$: +222,9° (absol. Alkohol; c = 0,5) (PUM, *M.* **13**, 683); $[\alpha]_D^{0}$: +234,9° (absol. Alkohol; c = 0,5); $[\alpha]_D^{17}$: +223,3° (absol. Alkohol; c = 0,5—0,75) (OU., *A.* **182**, 44, 45), +229,6° (absol. Alkohol; c = 0,6) (JU., LÉ., *C. r.* **132**, 830; *Bl.* [3] **25**, 883); $[\alpha]_D^{27}$: +222,0° (Alkohol; c = 0,5) (HILDITCH, *Soc.* **93**, 710); $[\alpha]_D^{20}$: +214,8° (Chloroform; c = 0,46), +209,6° (Chloroform; c = 0,56) (OU., *A.* **182**, 44); $[\alpha]_D^{15}$: +237,3° (2 Vol. Chloroform + 1 Vol. 97 vol.-%iger Alkohol; c = 1), +231,5° (2 Vol. Chloroform + 1 Vol. 97 vol.-%iger Alkohol; c = 5) (HE., *A.* **176**, 228); $[\alpha]_D^{20}$: +234,5° (2 Vol. Chloroform + 1 Vol. 97 vol.-%iger Alkohol; c = 2,7) (LENZ, *Fr.* **27**, 572). Über Drehungsvermögen in Chloroform-Alkohol-Gemischen vgl. a. OU., *A.* **166**, 71. $[\alpha]_D^{17}$: +201,0° (1 Mol Base + 1 Mol HCl in Wasser; c = 1,5), +254,1° (1 Mol Base + 2 Mol HCl in Wasser; c = 1,5), +258,7° (1 Mol Base + 3 Mol HCl in Wasser; c = 1,5), +257,7° (1 Mol Base + 4 Mol HCl in Wasser; c = 1,5) (OU., *A.* **182**, 55; *R.* **1**, 28); $[\alpha]_D$: +261,3° (1 Mol Base + 3 Mol HCl in Wasser; c = 1) (HE., *A.* **182**, 145); $[\alpha]_D^{17}$: +263,4° (1 Mol Base + 4 Mol HCl in Wasser; c = 1) (JU., LÉ., *C. r.* **132**, 830; *Bl.* [3] **25**, 883); $[\alpha]_D^{17}$: +255,7° (1 Mol Base + 1 Mol H_2SO_4 in Wasser; c = 1,5), +258,7° (1 Mol Base + 2 Mol H_2SO_4 in Wasser; c = 1,5) (OU., *A.* **182**, 55; *R.* **1**, 28). Über das Drehungsvermögen von Cinchonin in Gegenwart verschiedener anderer Säuren vgl. OU., *A.* **182**, 55; *R.* **1**, 28; über Drehungsvermögen von Salzen des Cinchonins s. die Angaben bei den Salzen. Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: DOBBIE, LAUDER, *Soc.* **83**, 624. Zeigt in schwefelsaurer Lösung offenbar nur sehr schwache blaue Fluorescenz, die daher im zerstreuten Tageslicht nicht bemerkbar ist (HERSCHEL, *Phil. Trans.* **1845**, 145) und erst im konvergenten Sonnenlicht oder im ultravioletten Licht beobachtet wird (RABE, MARSCHALL, *A.* **382** [1911], 363). Elektrolytische Dissoziationskonstante der 1. Stufe bei 18° k_1: $1,2 \times 10^{-6}$ (berechnet aus der Leitfähigkeit von Cinchonin in Wasser) (MAUZ, Dissert. [Tübingen 1904], S. 119), bei 15° k_1: $1,6 \times 10^{-7}$ (berechnet aus dem durch Initialfällung mit Borax ermittelten Hydrolysengrad des Monohydrochlorids), der 2. Stufe bei 15° k_2: $3,3 \times 10^{-10}$ (ermittelt aus dem durch Farbveränderung von Methylorange gemessenen Hydrolysengrad des Bis-hydrochlorids) (VELEY, *Soc.* **93**, 2116; **95**, 764, 766). Leitfähigkeit des Monohydrochlorids: BREDIG, *Ph. Ch.* **13**, 212. Cinchonin wird aus der wäßr. Lösung seiner Salze durch Ammoniak gefällt (HE., *A.* **122**, 229). Gleichgewichte von Cinchonin mit organischen Säuren in organischen Lösungsmitteln bei 25°: SILL,

Ph. Ch. **51**, 588. Wärmetönung bei der Neutralisation mit Salzsäure und Schwefelsäure: BERTHELOT, GAUDECHON, *C. r.* **136**, 182; *A. ch.* [7] **29**, 471.

Chemisches Verhalten[1]).

Cinchonin lagert sich beim Kochen mit amylalkoholischer Kalilauge teilweise in Cinchonidin um (KOENIGS, HUSMANN, *B.* **29**, 2186). Cinchoninsalz-Lösungen zersetzen sich im Sonnenlicht unter Rotbraunfärbung (PASTEUR, *C. r.* **37**, 114; *J.* **1853**, 475; vgl. a. HESSE, *A.* **166**, 275). Beim Erhitzen von Cinchonin mit Glycerin auf 210° (HE., *A.* **166**, 277), von saurem Cinchoninsulfat ($C_{19}H_{22}ON_2+H_2SO_4$) für sich auf 130—145° (PA., *C. r.* **37**, 110; *J.* **1853**, 473; HE., *A.* **178**, 253; v. MILLER, ROHDE, *B.* **28**, 1071), von Cinchoninsulfat ($2C_{19}H_{22}ON_2+H_2SO_4$) mit Glycerin (HOWARD, *Soc.* **25**, 102), beim Kochen von Cinchonin mit verd. Essigsäure (v. MI., RO., *B.* **27**, 1279; **28**, 1064) oder Erhitzen von saurem Cinchonintartrat auf 170° (PA., *C. r.* **37**, 163; *J.* **1853**, 422) erfolgt Umlagerung in Cinchotoxin (Formel I; Syst. No. 3571). Kocht man eine Lösung von Cinchoninsulfat mit Bleiperoxyd unter Zusatz von verd. Schwefelsäure, so entsteht eine amorphe, tiefviolette Masse (sog. Cinchonetin), die in Wasser und Alkohol mit roter Farbe löslich, in Äther unlöslich ist und sich mit Alkalien purpurrot färbt (MARCHAND, *Berzelius' Jahresber.* **25**, 508; vgl. HE., *A.* **178**, 256). Beim Behandeln von Cinchonin mit siedender alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung erhält man: Ammoniak, Kohlensäure, Oxalsäure, Pyridin-α.β.γ-tricarbonsäure (HOOGEWERFF, VAN DORP, *A.* **204**, 88, 114; vgl. DOBBIE, RAMSAY, *Soc.* **35**, 189; CAMPS, *Ar.* **240**, 358) und Cinchoninsäure (SKRAUP, *M.* **2**, 601 Anm.). Bei dieser Oxydation gehen 41% des Cinchonin-Stickstoffs in Ammoniak, 20% des Kohlenstoffs in Oxalsäure und 32% des Kohlenstoffs in Kohlensäure über (HOO., v. DORP, *A.* **204**, 90, 91, 92). Oxydiert man Cinchonin in schwach schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat, so erhält man Cinchotenin (Formel II; Syst. No. 3690) (CAVENTOU, WILLM, *C. r.* **69**, 284; *A. Spl.* **7**, 248; HE., *A.* **176**, 232; SK., *A.* **197**, 376; RATZ, *M.* **15**, 787), Cinchoninsäure (WEIDEL, *A.* **173**, 116; SK., *B.* **12**, 230) und Ameisensäure (SK., *A.* **197**, 381). Geschwindigkeit der Oxydation von Cinchonin in verd. Schwefelsäure mit Kaliumpermanganat: SK., ZWERGER, *M.* **23**, 466. Als Produkte der Oxydation von Cinchonin mit Chromschwefelsäure wurden isoliert: Cinchoninon (Formel III; Syst. No. 3572) (RABE, *B.* **40**, 3281 Anm. 3, 3655; **41**, 62), Cinchoninsäure (KOENIGS, *B.* **12**, 97; SK., *B.* **12**, 231; *A.* **201**, 294), 4-Oxy-chinolin (Bd. XXI, S. 83) (SK., *M.* **9**, 821), Merochinen (Bd. XXII, S. 19) (KOE., *B.* **27**, 1501; *A.* **347**, 196), d-β-Cincholoiponsäure (Bd. XXII, S. 128) (SK., *M.* **9**, 789), Loiponsäure (Bd. XXII, S. 122) (SK., *M.* **17**, 377), Ameisensäure und Kohlensäure (SK., *A.* **201**, 295, 299). Nach WEIDEL, HAZURA, *M.* **3**, 770 liefert die durch Oxydation von Cinchonin mit Chromschwefelsäure nach Abscheidung von Cinchoninsäure erhaltene sirupöse Masse beim Kochen mit Salpetersäure ein Nitro-oxy-chinolin (Bd. XXI, S. 100), bei der Destillation mit Zinkstaub β-Äthyl-pyridin (Bd. XX, S. 242), Chinolin, sehr geringe Mengen Pyridin und pyrrolartige Zersetzungsprodukte; COMSTOCK, KOENIGS (*B.* **17**, 1991; vgl. KOE., *B.* **28**, 1988; *A.* **347**, 198, 218) erhielten beim Behandeln der von Cinchoninsäure befreiten Mutterlauge mit Bromwasser ein Tribromoxylepidin und bromwasserstoffsaures Brommerochinen (Formel IV; Syst. No. 4272). Beim Kochen von Cinchonin mit Salpetersäure (D: 1,4) entstehen Cinchoninsäure, Chinolsäure (Bd. XXII, S. 75), Pyridin-α.β.γ-tricarbonsäure und Pyridin-β.γ-dicarbonsäure (Cinchomeronsäure) (WEI., *A.* **173**, 77; WEI., v. SCHMIDT, *B.* **12**, 1152 Anm. 3); als basisches Reaktionsprodukt isolierte WEIDEL (*J.* **1875**, 771) bei dieser Oxydation eine Verbindung $C_{16}H_{18}O_5N_2$ (?) (S. 433), während RABE, ACKERMANN (*B.* **40**, 2016) beim Erhitzen von Cinchonin mit Salpetersäure (D: 1,3) auf 100—110° eine Base $C_{19}H_{20}O_6N_4$ (S. 434) erhielten.

I. $CH_2:CH\cdot HC—CH—CH_2$ / CH_2 / CH_2 / $H_2C—NH\quad CH_2\cdot CO\cdot C_9H_6N$

II. $HO_2C\cdot HC—CH—CH_2$ / CH_2 / CH_2 / $H_2C—N—CH\cdot CH(OH)\cdot C_9H_6N$

III. $CH_2:CH\cdot HC—CH—CH_2$ / CH_2 / CH_2 / $H_2C—N—CH\cdot CO\cdot C_9H_6N$

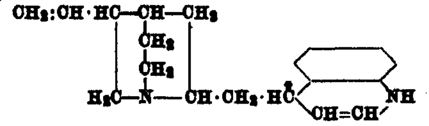
IV. $CH_2Br\cdot HC—O—CO$ / $HC—CH—CH_2$ / CH_2 / CH_2 / $H_2C—NH$

Elektrolytische Reduktion von Cinchonin in schwefelsaurer Lösung an Bleikathoden: TAFEL, NAUMANN, *B.* **34**, 3299[2]). Bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol erhielt

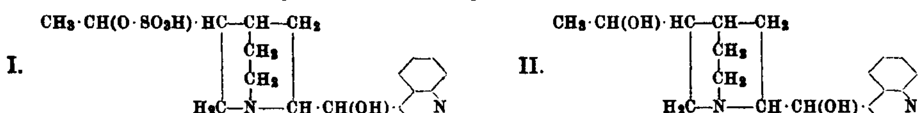
---

[1]) Tabellarische Übersicht über die Umwandlungen des Cinchonins s. S. 421.

[2]) Nach FREUND, BREDENBERG (*A.* **407** [1915], 45, 53) entstehen hierbei zwei in bezug auf das in nebenstehender Formel mit * bezeichnete Kohlenstoffatom stereoisomere Py-Dihydrodesoxycinchonine.

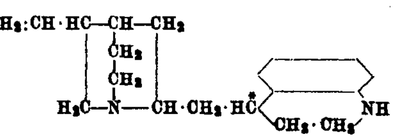


KONEK v. NORWALL (*B.* **28**, 1638) „Tetrahydrocinchonin“[1]). Hydrierung von Cinchonin mit Natrium + Äthylalkohol: KON. v. N., *M.* **16**, 322; mit Natriumamalgam + Essigsäure: ZORN, *J. pr.* [2] **8**, 293; SKRAUP, *B.* **11**, 311; *A.* **197**, 369; KON. v. N., *M.* **16**, 325; HESSE, *B.* **28**, 1424; mit Zink + Schwefelsäure: SCHÜTZENBERGER, *A.* **108**, 348; HOWARD, *Soc.* **26**, 1178. Bei der Zinkstaub-Destillation wurden Wasserstoff, Ammoniak und geringe Mengen Chinolin und Lepidin beobachtet (FILETI, *G.* **11**, 20). — Cinchonin verbindet sich in salzsaurer Lösung mit Chlor zu Cinchonindichlorid (S. 407) (LAURENT, *A. ch.* [3] **24**, 304; *J.* **1847/48**, 618; COMSTOCK, KOENIGS, *B.* **25**, 1543; SK., ZWERGER, *M.* **25**, 904). Beim Behandeln von Cinchonin mit Brom in Chloroform + Alkohol (COM., KOE., *B.* **17**, 1995; **19**, 2854; **20**, 2515) oder in Essigsäure + Bromwasserstoffsäure (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] **68**, 428; **71**, 21) entsteht ein Gemisch zweier diastereoisomerer Formen von Cinchonindibromid (S. 408). Ältere Literatur über die Bildung von Cinchonindibromid: LAU., *A.* **72**, 305; *J.* **1849**, 376; STRECKER, *A.* **123**, 380; KOPP, *Ar.* **209**, 35; *J.* **1876**, 822. Zur Einw. von Brom und Wasser auf Cinchonin im Rohr bei 150° vgl. FI., *B.* **12**, 424. Beim Behandeln von Cinchonin mit Jod erhält man je nach den Versuchsbedingungen die Verbindung $C_{19}H_{22}ON_2 + HI + I + 2H_2O(?)$ (S. 429) (BAUER, *Ar.* **205**, 299, 300; *J.* **1874**, 860) oder die Verbindung $C_{19}H_{22}ON_2 + 2I$ (S. 428) (KOŹNIEWSKI, *C.* **1909** II, 989, 990) oder die Verbindung $C_{19}H_{22}ON_2 + HI + 2I + H_2O$ (S. 429) (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **3**, 147; KOŹ.; vgl. BAU., *Ar.* **205**, 301; *J.* **1874**, 861). — Cinchonin liefert bei der Einw. von Salzsäure ein Gemisch zweier diastereoisomerer Formen des Hydrochlorcinchonins (S. 406) (ZORN, *J. pr.* [2] **8**, 280; HESSE, *A.* **205**, 348; **276**, 109, 112; COM., KOE., *B.* **20**, 2519; KON. v. N., *M.* **16**, 330; v. ARLT, *M.* **20**, 426; SK., *M.* **20**, 576, 581; GOODSON, *Soc.* **1935**, 1094), α-Isocinchonin (Syst. No. 4495) (JUNGFLEISCH, LÉGER, *C. r.* **114**, 1193; HE., *A.* **276**, 91; SK., *M.* **20**, 580, 586), β-Isocinchonin (Syst. No. 4495) (JU., LÉ., *C. r.* **114**, 1193; v. ARLT, *M.* **20**, 441; SK., *M.* **20**, 594), Apocinchonin (S. 417) (HE., *A.* **205**, 323; *A.* **276**, 100, 115; v. A., *M.* **20**, 437; vgl. SK., *M.* **20**, 576) und α-Cinchonhydrin (S. 403) (v. A., *M.* **20**, 439). Quantitativer Verlauf dieser Reaktion: SK., *M.* **18**, 412; **20**, 587, 595; vgl. a. WEGSCHEIDER, *M.* **21**, 361; *Ph. Ch.* **34**, 290. Beim Erhitzen von Cinchonin mit Zinn und konz. Salzsäure entsteht ein bei 228° konstant schmelzendes Gemisch äquimolekularer Mengen von Hydrochlorcinchonin und Cinchonin, das durch Umkrystallisieren nicht, wohl aber durch Überführung in die salzsauren Salze zu trennen ist (KON. v. N., *M.* **16**, 328). Als Einwirkungsprodukte von starker Bromwasserstoffsäure wurden isoliert: Hydrobromcinchonin (SK., *A.* **201**, 324; COM., KOE., *B.* **20**, 2520), α-Isocinchonin (CORDIER v. LÖWENHAUPT, *M.* **19**, 461, 480), β-Isocinchonin (LANGER, *M.* **22**, 159) und α-Cinchonhydrin (COR. v. LÖ.; vgl. LÉ., *Bl.* [4] **23** [1918], 136). Quantitativer Verlauf dieser Reaktion: SK., *M.* **20**, 602. Konz. Jodwasserstoffsäure erzeugt Hydrojodcinchonin (LIPPMANN, FLEISSNER, *B.* **24**, 2828; PUM, *M.* **12**, 583; HLAVNIČKA, *M.* **22**, 194); daneben werden α-Isocinchonin und β-Isocinchonin erhalten (SK., *M.* **20**, 608). Quantitativer Verlauf dieser Reaktion: SK., *M.* **20**, 611. — Cinchonin wird beim Stehenlassen mit rauchender Schwefelsäure in Oxyhydrocinchoninschwefelsäure, Formel I (Syst. No. 3537) übergeführt (SCHÜTZENBERGER, *C. r.* **47**, 235; *A.*



108, 353; HE., *A.* **267**, 140; vgl. SK., *M.* **22**, 172, 189). Bei der Einw. von konzentrierter bezw. mäßig verdünnter Schwefelsäure auf Cinchonin wurden α- und β-Isocinchonin, Apocinchonin, Oxyhydrocinchoninschwefelsäure und α- und β-Oxyhydrocinchonin (Formel II) (Syst. No. 3537) erhalten (vgl. HE., *A.* **243**, 149; **260**, 213; **267**, 141; **276**, 89, 98, 121; JU., LÉ., *Bl.* [2] **49**, 747; *C. r.* **114**, 1192; *A. ch.* [9] **14** [1920], 62, 175; LÉGER, *Bl.* [4] **23** [1918], 333; **25** [1919], 268; SK., COPONY, MEDANICH, *M.* **21**, 515; SK., *M.* **22**, 172; **24**, 326). Über den Einfluß der Säurekonzentration, Temperatur und Einwirkungsdauer auf den Verlauf dieser Reaktion vgl. SK., *M.* **22**, 174, 180. Erwärmen mit Phosphorpentasulfid in Chloroform im Wasserbad führt zu Thiocinchonin $(C_{19}H_{21}N_2)_2S$ (S. 437) (COMANDUCCI, PESCITELLI, *G.* **36** II, 785). Beim Behandeln von Cinchonin-monohydrochlorid mit einem Gemisch von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid bei 50—60° (COM., KOE., *B.* **17**, 1985; vgl. KOE., *B.* **13**, 286) oder

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] wurde das Reduktionsprodukt als ein Gemisch zweier in bezug auf das in nebenstehender Formel mit * bezeichnete Kohlenstoffatom stereoisomerer Py-Tetrahydrodesoxycinchonine und von Py-Tetrahydrocinchonin, das wahrscheinlich auch ein Gemisch zweier stereoisomerer Formen darstellt, erkannt (JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **44** [1922], 1083, 1088; vgl. v. BRAUN, LEMKE, *A.* **478** [1930], 179, 187).



mit Phosphorpentachlorid in siedendem Chloroform (COM., KOE., *B.* **25**, 1545; SK., *M.* **21**, 542) entsteht Cinchoninchlorid (S. 250).

Cinchonin bleibt bei 8-stündigem Kochen mit 10%iger äthylalkoholischer Kalilauge im wesentlichen unverändert (SKRAUP, *M.* **22**, 283). Bei der Destillation mit Kaliumhydroxyd entsteht ein Gemisch von Basen, von denen folgende genauer charakterisiert wurden: Methylamin (OECHSNER DE CONINCK, *A. ch.* [5] **27**, 454, 457), 3-Äthyl-pyridin (WILLIAMS, *J.* **1855**, 549; **1864**, 437; WYSCHNEGRADSKI, Ж. **11**, 184; *B.* **12**, 1480; OE. DE CO., *A. ch.* [5] **27**, 463; WEIDEL, HAZURA, *M.* **3**, 787), 4-Methyl-3-äthyl-pyridin (WI., *J.* **1855**, 549; OE. DE CO., *A. ch.* [5] **27**, 469; vgl. KOENIGS, *A.* **347**, 147), Chinolin (GERHARDT, *A. ch.* [3] **7**, 251; *A.* **44**, 279; WI., *J.* **1855**, 550; **1856**, 532; WY., BUTLEROW, Ж. **10**, 245; *B.* **11**, 1254; OE. DE CO., *A. ch.* [5] **27**, 487) und Lepidin (WI., *J.* **1855**, 550; OE. DE CO., *A. ch.* [5] **27**, 487; HOOGEWERFF, VAN DORP, *R.* **2**, 2). Über die bei dieser Reaktion sich bildenden Fettsäuren vgl. WY., BU., Ж. **10**, 245; *B.* **11**, 1254; LJUBAWIN, Ж. **10**, 247; *B.* **11**, 1254. Zur Einw. von Natriumhydroxyd bei ca. 200° in Gegenwart von überhitztem Wasserdampf vgl. KRAKAU, Ж. **17**, 358; *B.* **18**, 1935. Beim Erhitzen von Cinchonin mit Kaliumhydroxyd in Gegenwart von Kupferoxyd entsteht neben einem löslichen Harz nur Chinolin (kein Lepidin) (WY., Ж. **13**, 379; B. **13**, 2318). Destillation mit Bleioxyd führt zu Lepidin (HOO., v. D., *R.* **2**, 3).

Cinchonin liefert beim Kochen mit 1 Mol Äthyljodid in Alkohol Cinchonin-Chld-jodäthylat (S. 435) (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **3**, 152; HOWARD, *Soc.* **26**, 1180; CLAUS, KEMPERDICK, *B.* **13**, 2286), beim Erhitzen mit 2 Mol Äthyljodid im Rohr auf 150—160° Cinchonin-bisjodäthylat (S. 436) (CL., KE., *B.* **13**, 2289). Erhitzt man Cinchonin-monohydrojodid mit 1 Mol Äthyljodid im Rohr, so erhält man Cinchonin-Ch-jodäthylat (S. 436) (SKRAUP, KONEK v. NORWALL, *M.* **15**, 40). Beim Erhitzen von Cinchonin mit Natriumhydroxyd und absol. Alkohol im Rohr auf 130—135° entsteht eine ölige, nicht destillierbare Base, die ein in mikroskopischen Tafeln krystallisierendes Chloroplatinat liefert [wahrscheinlich N-Äthylcinchotoxin (Syst. No. 3571); Beilstein-Redaktion] (MICHAEL, *Am.* **7**, 184). Cinchonin verbindet sich in alkoh. Lösung nicht mit Phenol (HESSE, *A.* **182**, 163). Geht durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid bei 60—80° in O-Acetyl-cinchonin über (HE., *A.* **205**, 317). Geschwindigkeit der Acetylierung von saurem Cinchoninsulfat mit Essigsäureanhydrid in Eisessig: SKRAUP, *M.* **24**, 331. Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Cinchonin (SCHÜTZENBERGER, *A.* **108**, 351; LÉGER, *Bl.* [3] **9**, 714) in Benzol (SK., *M.* **16**, 163) wird O-Benzoylcinchonin gebildet. Erhitzen mit Phenylisocyanat in Benzol im Rohr im Wasserbad führt zu O-Anilinoformyl-cinchonin (SK., ZWERGER, *M.* **21**, 552).

Physiologische Wirkung.

Cinchonin schmeckt schwach bitter; wirkt fieberherabsetzend; die antipyretische Wirkung ist unsicherer und schwächer als bei Chinin, die Giftigkeit geringer, die krampferregende und herzschädigende Wirkung stärker; zum physiologischen Verhalten vgl. FRÄNKEL, Die Arzneimittel-Synthese, 5. Aufl. [Berlin 1921], S. 63, 136, 234; ROHDE in HEFFTERS Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. II, S. 94.

Identifizierung, Nachweis und Bestimmung.

Cinchonin gibt mit Chlorwasser und Ammoniak keine Grünfärbung (Unterschied von Chinin) (SOUBEIRAN, HENRY, *C.* **1836**, 270). Liefert beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd eine blaugrüne Schmelze (LENZ, *Fr.* **25**, 32). Gibt mit einem Gemisch von Ammoniummolybdat und konz. Schwefelsäure sogleich eine dunkelblaue Färbung; erwärmt man diese Mischung mit etwas Ammoniumpersulfat, so entsteht eine intensiv gelbe Flüssigkeit, die sich mit 40%iger Formaldehyd-Lösung und einem Tropfen starker Kaliumrhodanid-Lösung intensiv rotbraun färbt (Unterschied von Chinin) (REICHARD, *C.* **1905** I, 1438). Über weitere Farbreaktionen vgl. REICHARD, *C.* **1905** I, 1438. Fällungsreaktion mit Methylarsinsäure: VITALI, *C.* **1905** I, 1700. Mikrochemischer Nachweis auf Grund der Doppelbrechung: KLEY, *R.* **22**, 376; *Fr.* **43**, 164. Zum mikroskopischen Nachweis vgl. ferner HERDER, *Ar.* **244**, 130; SEKA in KLEINS Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. IV [Wien 1933], S. 566. — Quantitative Bestimmung mit Kaliumquecksilberjodid: HEIKEL, *Ch. Z.* **32**, 1162, 1212. Zur quantitativen Bestimmung von Cinchonin in der Chinarinde vgl. SEKA in KLEINS Handbuch der Pflanzenanalyse, S. 564. Trennung von anderen Chinaalkaloiden s. S. 424.

Salze und additionelle Verbindungen des Cinchonins.

Verbindungen mit Halogenen und mit einfachen anorganischen Säuren.

$C_{19}H_{22}ON_2 + 2I$. *B.* Aus Cinchonin und Jod in Alkohol + Schwefelkohlenstoff (KOŹNIEWSKI, *C.* **1909** II, 989). Orangegelbe Prismen. F: 147—149° (Zers.). Unlöslich in Ligroin, kaum löslich in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff, etwas leichter in Aceton, Alkohol und Chloroform; unlöslich in nicht allzu konz. Alkalilaugen, Ammoniak und Mineralsäuren. Alkoh. Kalilauge regeneriert Cinchonin. — $C_{19}H_{22}ON_2 + 2HF + \frac{1}{2}H_2O$. Säulen (aus verd. Alkohol)

(ELDERHORST, *A.* **74**, 80). — $C_{19}H_{22}ON_2 + HCl + 2H_2O$. Krystalle. Monoklin (sphenoidisch) (WYRUBOW, *A. ch.* [7] **1**, 71; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 910). D: 1,234 (HESSE, *A.* **122**, 231). Ist triboluminescent (TSCHUGAJEW, *B.* **34**, 1823; TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 61). 1 Tl. löst sich bei 10° in 24 Tln. Wasser und bei 16° in 1,3 Tln. 78%igem Alkohol (H.; vgl. a. SCHWABE, *J.* **1860**, 363). $[\alpha]_D^{15}$: +164,5° (Wasser; c = 0,5), +158,2° (Wasser; c = 3), +172,7° (97 vol.-%iger Alkohol; c = 1), +165,6° (97 vol.-%iger Alkohol; c = 4), +163,6° (97 vol.-%iger Alkohol; c = 10), +152,0° (2 Vol. Chloroform + 1 Vol. 97 vol.-%iger Alkohol; c = 2) (H., *A.* **176**, 230; vgl. a. H., *A.* **166**, 258). Optisches Drehungsvermögen in Salzsäure verschiedener Konzentration bei 15°: H., *A.* **166**, 258; **176**, 230. — $C_{19}H_{22}ON_2 + HCl + CH_3\cdot OH$. Krystalle (aus Methanol). Rhombisch (bisphenoidisch) (WYRUBOW, *A. ch.* [7] 1, 61; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 910). Leicht löslich in Methanol. $[\alpha]_D$: +175,6° (Methanol). — $C_{19}H_{22}ON_2 + HCl + \frac{1}{2}C_2H_5\cdot OH$. Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch (bisphenoidisch) (W., *A. ch.* [7] 1, 70; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 910). $[\alpha]_D$: +173,3° (Alkohol; c = 1,2). — $C_{19}H_{22}ON_2 + 2HCl$. Tafeln (LAURENT, *A. ch.* [3] **19**, 366; *A.* **62**, 100; HESSE, *A.* **276**, 91). Rhombisch (bisphenoidisch) (L., *A. ch.* [3] **24**, 303; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 913). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol (L.; H.), unlöslich in Äther (H.). Dichte und Brechungsindices einiger wäßr. Lösungen bei 16° und 18°: v. MILLER, ROHDE, *B.* **28**, 1076. $[\alpha]_D^{15}$: +206,1° (Wasser; c = 3) (H.). — $C_{19}H_{22}ON_2 + HBr + H_2O$. Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). Rhombisch (bisphenoidisch) (WYRUBOW, *A. ch.* [7] **1**, 42; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 911). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. $[\alpha]_D$: +149,2° (Wasser). — $C_{19}H_{22}ON_2 + HBr + CH_3\cdot OH$. Krystalle (aus Methanol). Rhombisch (bisphenoidisch) (W., *A. ch.* [7] **1**, 62; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 911). Leicht löslich in Methanol. $[\alpha]_D$: +160,4° (Methanol). — $C_{19}H_{22}ON_2 + HBr + \frac{1}{2}C_2H_5\cdot OH$. Krystalle (aus absol. Alkohol). Rhombisch (bisphenoidisch) (W., *A. ch.* [7] 1, 43; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 911). $[\alpha]_D$: +148,7° (absol. Alkohol). — $C_{19}H_{22}ON_2 + 2HBr$. Rhombisch bisphenoidisch (TRAUBE, *Z. Kr.* **29**, 602; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 913). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (LATOUR, *J.* **1870**, 834). — $C_{19}H_{22}ON_2 + HI + H_2O$. Krystalle (REGNAULT, *A.* **26**, 16; HESSE, *A.* **122**, 236; SKRAUP, *A.* **197**, 361). Monoklin (sphenoidisch) (W., *A. ch.* [7] **1**, 77; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 911). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (SCHWABE, *J.* **1860**, 364). 1 Tl. löst sich bei 18—20° in 97 Tln. Wasser (HILLE, *Ar.* **241**, 84). — $C_{19}H_{22}ON_2 + HI + CH_3\cdot OH$. Krystalle (aus Methanol bei langsamem Verdunsten). Rhombisch bisphenoidisch (W., *A. ch.* [7] **1**, 75; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 912). $[\alpha]_D$: +160,4° (Methanol). — $C_{19}H_{22}ON_2 + HI + 1\frac{1}{2}CH_3\cdot OH$. Krystalle (beim Abkühlen einer heißen konzentrierten Lösung in Methanol). Rhombisch (bisphenoidisch) (W., *A. ch.* [7] **1**, 74; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 912). $[\alpha]_D$: +140,6° (Methanol). — $C_{19}H_{22}ON_2 + HI + C_2H_5\cdot OH$. Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch (bisphenoidisch) (W., *A. ch.* [7] **1**, 78; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 912). Ziemlich leicht löslich in Alkohol. $[\alpha]_D$: +119,5° (Alkohol). — $C_{19}H_{22}ON_2 + HI + I + 2H_2O$ (?). Safrangelbe Blätter (BAUER, *J.* **1874**, 861). Leicht löslich in absol. Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser und Benzol. — $C_{19}H_{22}ON_2 + HI + 2I + H_2O$. *B.* Beim Behandeln einer salzsauren Lösung von Cinchonin mit einer Jod-Kaliumjodid-Lösung (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **3**, 147; vgl. a. BAUER, *J.* **1874**, 861). Bei der Einw. von Jod auf Cinchonin in Alkohol + Schwefelkohlenstoff (KOŹNIEWSKI, *C.* **1909** II, 990) oder auf das Hydrojodid in Alkohol (J.). Rotbraune Krystalle. Rhombisch bisphenoidisch (TOPSÖE, *J. pr.* [2] **3**, 148; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 913). F: 90—92° (J.), 89—91° (K.). Sehr schwer löslich in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, leicht in heißem Alkohol (J.), sehr leicht in Aceton (K.). — $2C_{19}H_{22}ON_2 + HCl + 3HI + 4I$. *B.* Bei längerer Einw. von 3 Mol Salzsäure und 3 Mol Kaliumjodid auf 1 Mol Cinchonin bei Luftzutritt (J., *B.* **2**, 462; *J. pr.* [2] **15**, 82). Braune Prismen. F: 96—97°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — $C_{19}H_{22}ON_2 + 2HI$. Gelbe Blättchen (HESSE, *A.* **276**, 91). — $C_{19}H_{22}ON_2 + 2HI + H_2O$. Gelbe Prismen (H., *A.* **135**, 338 Anm.; **276**, 91). — Chlorat. Prismen. Zersetzt sich beim Erhitzen (SÉRULLAS, *A. ch.* [2] **45**, 279, 283). — $C_{19}H_{22}ON_2 + 2HClO_4 + H_2O$. Prismen (BÖDEKER, *A.* **71**, 59). Triklin asymmetrisch (?) (DAUBER, *A.* **71**, 66; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 916). F: 160°; explodiert bei weiterem Erhitzen (B.). Blaugelb dichroitisch (B.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (B.). — $C_{19}H_{22}ON_2 + HIO_3$. Nadeln (SÉRULLAS, *A. ch.* [2] **45**, 274, 283; REGNAULT, *A.* **26**, 35; vgl. LAURENT, *A. ch.* [3] **19**, 366; *A.* **62**, 100). Verpufft bei 120° (R.). — $2C_{19}H_{22}ON_2 + H_2SO_4 + 2H_2O$. Prismen (aus Wasser) (HESSE, *A.* **122**, 233; **176**, 231; SKRAUP, *A.* **197**, 359). Monoklin (SCHABUS, *J.* **1854**, 509; WYRUBOW, *A. ch.* [7] **1**, 57; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 917; vgl. dagegen SCHWABE, *J.* **1860**, 364). Schmilzt wasserfrei bei 196° (unkorr.) (SK.). Das getrocknete Salz ist sehr hygroskopisch (SK.). Brechung der Krystalle: KLEY, *R.* **22**, 379; *Fr.* **43**, 166. Ist triboluminescent (TSCHUGAJEW, *B.* **34**, 1823; TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 61). 1 Tl. löst sich in 74 Tln. Wasser von 20° (CORDIER V. LÖWENHAUPT, *M.* **19**, 470; vgl. a. PUM, *M.* **13**, 682), in 72 Tln. Wasser von 12°, in 60 Tln. Wasser von 36,5° und in 13 Tln. siedendem Wasser (JUNGFLEISCH, LÉGER, *C. r.* **132**, 829). Löslichkeit in Alkohol: SCHWABE, *J.* **1860**, 364; H., *A.* **122**, 234. $[\alpha]_D^{15}$: +169° (Wasser; c = 1,4), +192,1° (97 vol.-%iger Alkohol; c = 3), +189,5° (97 vol.-%iger Alkohol; c = 10), +204,1° (60 vol.-%iger Alkohol; c = 2), +185,3° (2 Vol. Chloroform + 1 Vol. 97%iger Alkohol; c = 2) (H., *A.* **176**, 231; **182**, 144). — $2C_{19}H_{22}ON_2 + H_2SO_4 + C_2H_5\cdot OH$. Krystalle (aus Alkohol). Monoklin

sphenoidisch) (W., *A. ch.* [7] 1, 58; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 917). $[\alpha]_D$: +185° (absol. Alkohol). — $C_{19}H_{22}ON_2 + H_2SO_4 + 4H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (BAUP, *Berzelius' Jahresber.* 5, 242). Krystallographisches: *Groth, Ch. Kr.* 5, 901, 916. 1 Tl. löst sich bei 14° in 0,5 Tln. Wasser und in 0,9 Tln. Alkohol (D: 0,85), unlöslich in Äther (B.). — $2C_{19}H_{22}ON_2 + H_2SO_4 + 2HI + 6I$. Schwarze Prismen (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 14, 369). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol. — $2C_{19}H_{22}ON_2 + H_2SO_4 + 2HI + 5I$. Braune Blätter und fast schwarze Prismen (J., *J. pr.* [2] 14, 367). Monoklin (TOPSOË, *J. pr.* [2] 14, 367; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 918). Beim Umkrystallisieren entstehen die vorangehende und die folgende Verbindung. — $4C_{19}H_{22}ON_2 + 3H_2SO_4 + 3HI + 5I + 6H_2O$. Braune Krystalle (aus Alkohol). F: 140—145° (J., *J. pr.* [2] 14, 365). Zersetzt sich beim Erhitzen auf 160—170° sowie beim Behandeln mit verd. Alkohol oder bei längerem Aufbewahren in der Mutterlauge. — $2C_{19}H_{22}ON_2 + H_2S_2O_8$. Krystalle (WOLFFENSTEIN, WOLFF, *B.* 41, 722). 1 Tl. löst sich bei 15° in 930 Tln. Wasser. — $C_{19}H_{22}ON_2 + H_2S_2O_8 + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (W., W., *B.* 41, 722). 1 Tl. löst sich bei 15° in ca. 120 Tln. Wasser. Bei längerem Erwärmen auf 60—80° entsteht unter Erhaltung der Krystallform und der empirischen Zusammensetzung ein Gemisch verschiedener Verbindungen. — $2C_{19}H_{22}ON_2 + H_2S_2O_3 + 1$ oder $2H_2O$. Prismen (HOW, *J.* 1855, 571; HESSE, *A.* 122, 237). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser (HOW; HESSE). — $2C_{19}H_{22}ON_2 + H_2S_2O_6 + H_2O$. Nadeln (DERRGIBUS, *J.* 1886, 1705). — $2C_{19}H_{22}ON_2 + H_2SeO_4 + C_2H_5 \cdot OH$. Krystalle (aus Alkohol). Monoklin (sphenoidisch) (WY., *A. ch.* [7] 1, 59; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 918). $[\alpha]_D$: +183° (absol. Alkohol). — $2C_{19}H_{22}ON_2 + H_2SeO_4 + 2HI + 6I$. Schwarze Krystalle (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 15, 69). — $2C_{19}H_{22}ON_2 + H_2CrO_4$. Gelblicher Niederschlag (HILLE, *Ar.* 241, 86). 1 Tl. löst sich in 974 Tln. Wasser. — $2C_{19}H_{22}ON_2 + H_2Cr_2O_7$. Ockergelbe Prismen (HESSE, *A.* 122, 238). Zersetzt sich in feuchtem Zustand am Licht (HI.). Löslich in 80 Tln. siedendem Wasser (ANDRÉ, *J.* 1862, 375). — $C_{19}H_{22}ON_2 + HNO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (HESSE, *A.* 122, 232; vgl. a. SCHWABE, *J.* 1860, 364). 1 Tl. löst sich bei 12° in 26,4 Tln. Wasser (H.). — $C_{19}H_{22}ON_2 + 2HNO_3$. Prismen (SKRAUP, *M.* 20, 615). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol, leicht in heißem Wasser und heißem Alkohol. — $2C_{19}H_{22}ON_2 + H_3PO_4 + 12H_2O$. Prismen (H., *A.* 122, 234). Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{19}H_{22}ON_2 + HVO_3$. Nadeln und Tafeln (DITTE, *A. ch.* [6] 13, 235). — $2C_{19}H_{22}ON_2 + H_3AsO_4 + 12H_2O$. Prismen (H., *A.* 122, 238). Sehr leicht löslich in Wasser.

Verbindungen von Cinchonin mit Metallsalzen und ähnlichen Verbindungen und mit komplexen Säuren.

$C_{19}H_{22}ON_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Hellgelbes Pulver. Schmilzt etwas oberhalb 100° (HESSE, *A.* 135, 338 Anm.). — $2C_{19}H_{22}ON_2 + 4HCl + ZnCl_2 + 2H_2O$. Krystalle (GRÄFINGHOFF, *J. pr.* [1] 95, 238). — $2C_{19}H_{22}ON_2 + 6HCl + ZnCl_2 + H_2O$. Nadeln (GR.). — $C_{19}H_{22}ON_2 + 2HCl + HgCl_2$. Vgl. darüber CAILLOT, *A. ch.* [2] 42, 265; HINTERBERGER, *A.* 77, 202; 82, 318. — $C_{19}H_{22}ON_2 + 2HI + HgCl_2$ (?). Schwer löslich in Wasser und Alkohol (C., *A. ch.* [2] 42, 268). — $C_{19}H_{22}ON_2 + 2HI + HgI_2$. Gelb, amorph (C., *A. ch.* [2] 42, 267). Zersetzt sich beim Erhitzen nach dem Schmelzen. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Über eine andere Verbindung mit Quecksilberjodid vgl. GROVES, *Soc.* 11, 101. — $C_{19}H_{22}ON_2 + 2HI + Hg(CN)_2$ (?). Schwer löslich in Wasser und Alkohol (C., *A. ch.* [2] 42, 269). — $2C_{19}H_{22}ON_2 + 2HCl + TlCl_3 + 4H_2O$. Nadeln (RENZ, *B.* 35, 2772). — $C_{19}H_{22}ON_2 + 2HF + TiF_4$. Krystalle (SCHAEFFER, *Am. Soc.* 30, 1864). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol. — $C_{19}H_{22}ON_2 + 2HCl + SnCl_2$. Hellgelbe Prismen (HESSE, *A.* 122, 238). Läßt sich nicht umkrystallisieren. — $C_{19}H_{22}ON_2 + 2HCl + TeCl_4$. Hellgelbe Krystalle (LENHER, TITUS, *Am. Soc.* 25, 731). — $C_{19}H_{22}ON_2 + H_4[Fe(CN)_6] + 2H_2O$. Gelbe Krystalle (DOLLFUS, *A.* 65, 225). Schwer löslich in Alkohol. — $C_{19}H_{22}ON_2 + 2HCl + FeCl_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Gelbe Krystalle (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 74, 177; SCHOLTZ, *C.* 1908 I, 1466). F: 189° (SCH.). In warmem Wasser schwerer löslich als in kaltem (SCH.), ziemlich leicht löslich in Äther (CHR.). — $C_{19}H_{22}ON_2 + H_3[Fe(CN)_6] + 2H_2O$ (bei 100°). Citronengelbe Spieße (DOLLFUS, *A.* 65, 226). — Platosemiallylalkoholchlorid $C_{19}H_{22}ON_2 + 2HCl + 2PtCl_2 + 2C_3H_5 \cdot OH$. Hellgelbes Krystallpulver (BILMANN, *B.* 33, 2200). — $2C_{19}H_{22}ON_2 + 2HCN + Pt(CN)_2$. Farblose Nadeln (MARTIUS, *A.* 117, 376). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. — $2C_{19}H_{22}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle (HESSE, *A.* 205, 214; 207, 310). — $C_{19}H_{22}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Krystalle (SKRAUP, *A.* 197, 357; LAURENT, *A. ch.* [3] 19, 367; *A.* 62, 100; H., *A.* 205, 214). Hygroskopisch (SK.; vgl. dagegen H.). Löst sich in 500 Tln. siedendem Wasser (DUFLOS, *Berzelius' Jahresber.* 12, 218). — $2C_{19}H_{22}ON_2 + 2HSCN + Pt(SCN)_4 + \frac{1}{2}(?)H_2O$. Gelber Niederschlag (GUARESCHI, *B.* 25 Ref., 7.).

Salze und additionelle Verbindungen aus Cinchonin und organischen Stoffen, die an früheren Stellen dieses Handbuchs abgehandelt sind.

Pikrat $2C_{19}H_{22}ON_2 + 3C_6H_3O_7N_3$. Gelber Niederschlag (HESSE, *A.* 122, 239). — Salz der Phenyl-p-tolyl-phosphorsäure (Bd. VI, S. 401). Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 194—195° (LUFF, KIPPING, *Soc.* 95, 2004). Löslich in Chloroform, Aceton, Benzol und

Alkohol, unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D$: +120,9° (Methanol; c = 0,8). — Salz der l-α-Brompropionsäure $C_{19}H_{22}ON_2 + 2C_3H_5O_2Br$. Prismen oder Tafeln (RAMBERG, *B.* 33, 3354). — Salz der rechtsdrehenden 1-Methyl-cyclohexen-(3)-essigsäure-(4) $C_{19}H_{22}ON_2 + 2C_9H_{14}O_2$. Nadeln. F: 62—64° (MARCKWALD, METH, *B.* 39, 1175, 2037). Sehr schwer löslich in Wasser und in Ligroin, leicht in den meisten anderen Lösungsmitteln. — Salze der Benzoesäure: $C_{19}H_{22}ON_2 + C_7H_6O_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 186° (HILDITCH, *Soc.* 93, 1391). 1 Tl. löst sich bei 15° in 163 Tln. Wasser (HESSE, *A.* 122, 233). $[\alpha]_D^{21}$: +141,1° (Chloroform; c = 5), +163° (Chloroform; c = 2,5) (HI.). — $C_{19}H_{22}ON_2 + 2C_7H_6O_2 + 2H_2O$. Zerfließliche Prismen. F: 145° (HI., *Soc.* 93, 1392). $[\alpha]_D^{21}$: +151° (Chloroform; c = 5), +163° (Chloroform; c = 2,5). — Salz der Phenylessigsäure $C_{19}H_{22}ON_2 + 2C_8H_8O_2 + 2^1/_2H_2O$. Hornige Masse. $[\alpha]_D^{20}$: +107° (Chloroform; c = 5) (HI., *Soc.* 93, 1392). — Salz der β-Phenyl-propionsäure $C_{19}H_{22}ON_2 + 2C_9H_{10}O_2$. Hornige Masse. $[\alpha]_D^{21}$: +116,3° (Chloroform; c = 4), +125° (Chloroform; c = 1), +98° (Wasser; c = 0,5) (HI., *Soc.* 93, 711). — Salz der Zimtsäure $C_{19}H_{22}ON_2 + 2C_9H_8O_2$. Nadeln. F: 129° (HI., *Soc.* 93, 711). $[\alpha]_D^{20}$: +107,5° (Chloroform; c = 4), +108,5° (Chloroform; c = 2), +121,5° (Chloroform; c = 1), +117° (Wasser; c = 0,5). — Salz der Phenylpropiolsäure $C_{19}H_{22}ON_2 + 2C_9H_6O_2$. Hornige Masse. $[\alpha]_D^{20}$: +86° (Chloroform; c = 4), +92,5° (Chloroform; c = 2), +100° (Chloroform; c = 1), +92° (Wasser; c = 0,5) (HI., *Soc.* 93, 711). — Oxalat $2C_{19}H_{22}ON_2 + C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Prismen (HESSE, *A.* 122, 237). 1 Tl. löst sich bei 10° in 104 Tln. Wasser. $[\alpha]_D^{15}$: +164° (Mischung von 2 Vol. Chloroform und 1 Vol. Alkohol; c = 2) (HE., *A.* 176, 232). — $2C_{19}H_{22}ON_2 + C_2H_2O_4 + 2HI + 5I$. Schwarze, diamantglänzende Prismen und Blätter (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 15, 74). — Succinat $C_{19}H_{22}ON_2 + C_4H_6O_4$. Krystalle mit 1 und $1^1/_2H_2O$; F: 110° (HE., *A.* 122, 235). Krystalle mit $3^1/_2$ H_2O; beginnt bei 82—84° zu schäumen, schmilzt bei 110° (HI., *Soc.* 93, 711). $[\alpha]_D^{20}$: +159° (Chloroform; c = 4), +165,5° (Chloroform; c = 1); $[\alpha]_D^{20}$: +140° (Wasser; c = 0,5) (HI.). — Salz der Roccellsäure (Bd. II, S. 734) $2C_{19}H_{22}ON_2 + C_{17}H_{32}O_4$(?). Salbenartige Masse. Unlöslich in Wasser und Äther (HE., *A.* 122, 234). — Salz der Maleinsäure $C_{19}H_{22}ON_2 + C_4H_4O_4 + {}^1/_2$ H_2O. Krystalle. Verkohlt bei 144—146° (HI., *Soc.* 93, 712). $[\alpha]_D^{20}$: +117,8° (Chloroform; c = 4), +125° (Chloroform; c = 1); $[\alpha]_D^{20}$: +143° (Wasser; c = 0,5). — Salz der Fumarsäure $C_{19}H_{22}ON_2 + C_4H_4O_4 + 2^1/_2H_2O$. Krystalle. F: ca. 172—175° (HI., *Soc.* 93, 712). $[\alpha]_D^{20}$: +145,6° (Chloroform; c = 4), +140° (Chloroform; c = 1); $[\alpha]_D^{20}$: +139° (Wasser; c = 0,5). — Salz der d-Camphersäure. Krystalle (aus Alkohol + Aceton). $[\alpha]_D$: +129,5° (Alkohol) (DEBIERNE, *C. r.* 128, 1112). — Salz der Acetylendicarbonsäure $C_{19}H_{22}ON_2 + C_4H_2O_4$. Tafeln. Wird bei 180—183° dunkel (HI., *Soc.* 93, 712). $[\alpha]_D^{20}$: +119,7° (Chloroform; c = 4), +127° (Chloroform; c = 2), +133,5° (Chloroform; c = 1), +137° (Wasser; c = 0,5). — Salz des sauren Phthalsäureesters des linksdrehenden (d)-Isoborneols $C_{19}H_{22}ON_2 + C_{18}H_{22}O_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 206° (PICKARD, LITTLEBURY, *Soc.* 91, 1979). $[\alpha]_D$: +43,3° (Alkohol; c = 4). — $C_{19}H_{22}ON_2 + HCNS$. Nadeln (DOLLFUS, *A.* 65, 222). Monoklin (sphenoidisch) (*Groth, Ch. Kr.* 5, 915). — Salz der α-Methyl-α-äthyl-hydracrylsäure (Bd. III, S. 341) $C_{19}H_{22}ON_2 + C_6H_{12}O_3$. Nadeln (aus Benzol). F: 121—122° (BLAISE, MARCILLY, *Bl.* [3] 31, 324). Leicht löslich in Alkohol, schwer in siedendem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser. $[\alpha]_D^{16}$: +130,6° (Alkohol; c = 6). — Salicylat $C_{19}H_{22}ON_2 + C_7H_6O_3$. Prismen. F: 164° (HILDITCH, *Soc.* 93, 1393). Löslich in Wasser und Alkohol. $[\alpha]_D^{21}$: +142,3° (Chloroform; c = 5), +157,8° (Chloroform; c = 2,5). — Salz der Acetylsalicylsäure $C_{19}H_{22}ON_2 + C_9H_8O_4 + {}^1/_2$ H_2O. Nadeln. F: 80° (HI., *Soc.* 93, 1393). $[\alpha]_D^{21}$: +135° (Chloroform; c = 5), +142,8° (Chloroform; c = 2,5). — Salz der Benzoylsalicylsäure $C_{19}H_{22}ON_2 + C_{14}H_{10}O_4 + {}^1/_2H_2O$. Blättchen. F: 158° (HI., *Soc.* 93, 1393). $[\alpha]_D^{21}$: +137,3° (Chloroform; c = 5), +156° (Chloroform; c = 2,5). — Salz des 3.5-Dinitro-salicylsäurenitrils $C_{19}H_{22}ON_2 + C_7H_3O_5N_3$. Gelbe Krystalle (BLANKSMA, *R.* 20, 417). — Salz der d-Mandelsäure. Nadeln (aus Wasser) (LEWKOWITSCH, *B.* 16, 1573), Prismen (aus Wasser) (MCKENZIE, *Soc.* 75, 967). Rhombisch bisphenoidisch (DUPARC, PEARCE, *C.* 1897 I, 456; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 919). Beginnt bei 150° sich zu zersetzen (L.); F: 176—177° (MANSKE, JOHNSON, *Am. Soc.* 51 [1929], 1908). 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 1,29 Tle. (McK.), bei 4° 0,81, bei 21,6° 1,08, bei 42,4° 2,11 Tle. Salz (RIMBACH, *B.* 32, 2391). $[\alpha]_D^{20}$: +153,9° (2 Vol. Chloroform + 1 Vol. 97%iger Alkohol; p = 2) (L.), +152,4° (2 Vol. Chloroform + 1 Vol. 97%iger Alkohol; c = 2) (R.). — Salz der l-Mandelsäure. Prismen (aus Wasser) (McK., *Soc.* 75, 967; R., *B.* 32, 2390). Rhombisch bisphenoidisch (TÄUBER, *B.* 32, 2390; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 919). F: 165° (Zers.) (McK.). 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 2,47 Tle. (McK.), bei 2,8° 1,87, bei 21,6° 2,05 und bei 42,4° 2,63 Tle. Salz (R.). $[\alpha]_D^{20}$: +92,1° (2 Vol. Chloroform + 1 Vol. 97%iger Alkohol; c = 2) (McK.). — Salz der rechtsdrehenden α-Brom-β-oxy-β-phenyl-propionsäure (Bd. X, S. 249) $C_{19}H_{22}ON_2 + C_9H_9O_3Br$. Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 159—160° unter Entwicklung violetter Dämpfe (ERLENMEYER, MOEBES, *B.* 32, 2375). — Salz der rechtsdrehenden 4-Isopropyl-phenylglykolsäure. Nadeln. F: 201° (FILETI, *G.* 22 II, 404). Bei 15° lösen 100 Tle. Wasser 0,17 Tle. und 100 Tle. absol Alkohol 3,54 Tle. Salz; schwer löslich in Äther, leicht in Chloroform. $[\alpha]_D^{15}$: +136,8° (Alkohol; c = 2). —

Salz der linksdrehenden 4-Isopropyl-phenylglykolsäure. Nadeln. F: 167° (Fl.). 100 Tle. Wasser lösen bei 19° 0,4 Tle., 100 Tle. absol. Alkohol lösen bei 20° 31,65 Tle. Salz. $[\alpha]_D^{18}$: +83,4° (Alkohol; c = 1). — Salz der rechtsdrehenden 4-Methoxy-mandelsäure. Krystalle. F: 160° (Knorr, *B.* **37**, 3175). 100 cm³ Wasser lösen bei 10° 0,506 g Salz. — Salz der linksdrehenden 4-Methoxy-mandelsäure. Krystalle. F: 174—175° (Kn.). Verwittert an der Luft. 100 cm³ Wasser lösen bei 10° 0,637 g Salz. — Salz der dl-Äpfelsäure. Schmilzt bei 135—140°; $[\alpha]_D$: +141—145° (Wasser; c = 2 bis 3) (Pictet, *B.* **14**, 2649; vgl. Bremer, *B.* **13**, 352). — Salz der Methyläther-d-äpfelsäure $C_{19}H_{22}ON_2 + C_5H_8O_5$. Krystalle. F: 171—173° (Purdie, Marshall, *Soc.* **63**, 218). $[\alpha]_D^{17}$: +154,9° (Wasser; c = 4). — Salz der d-β-Malamidsäure. F: 165—167 (Lutz, *C.* **1900** II, 1011). — Salz der l-Xylonsäure $C_{19}H_{22}ON_2 + C_5H_{10}O_6$. Tafeln (aus Wasser) oder Nadeln (aus Alkohol). F: 180° (Zers.) (Neuberg, *B.* **35**, 1474). Schwer löslich in kaltem Wasser, kaltem Alkohol und heißem Aceton, sehr schwer in den übrigen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{17}$: +125° (Wasser; c = 2). — Salze der d-Weinsäure: $2C_{19}H_{22}ON_2 + C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Nadeln (Arppe, *J.* **1851**, 467; Pasteur, *A. ch.* [3] **38**, 469; *J.* **1853**, 419). Rhombisch bisphenoidisch (P., *A. ch.* [3] **38**, 456; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 918). 1 Tl. löst sich bei 16° in 33 Tln. Wasser (Hesse, *A.* **122**, 238). Wird durch Wasser teilweise hydrolytisch gespalten (Marckwald, Chwolles, *B.* **31**, 786). — $C_{19}H_{22}ON_2 + C_4H_6O_6 + 4H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (P., *A. ch.* [3] **38**, 470; *J.* **1853**, 419). Ist triboluminescent (Gernez, *C. r.* **147**, 14; *A. ch.* [8] **15**, 554). 1 Tl. löst sich in 101 Tln. Wasser bei 16° (Hesse, *A.* **122**, 235), leicht löslich in Alkohol (P.). Löslichkeit in Methanol: Lindet, *Bl.* [3] **15**, 1161. Ebullioskopisches Verhalten in Wasser: M., Chw. — Salze der Antimonyl-d-weinsäure: $C_{19}H_{22}ON_2 + SbC_4H_5O_7 + 1^1/_2H_2O$ (Traube, *Z. Kr.* **29**, 600; vgl. Hesse, *A.* **122**, 240; **135**, 338 Anm.). Monoklin sphenoidisch (Tr., *Z. Kr.* **29**, 600; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 918). — $C_{19}H_{22}ON_2 + SbC_4H_5O_7 + 2^1/_2H_2O$. Hexagonal trapezoedrisch (Tr., *C.* **1898** II, 246; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 919). D^{20}: 1,567; für 1 mm Schichtdicke ist α_D: +9,8° (Krystall); $[\alpha]_D$: +4,1° (Wasser). — Salze der l-Weinsäure: $2C_{19}H_{22}ON_2 + C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Krystalle (M., Chw., *B.* **31**, 786). Wird durch Wasser teilweise hydrolytisch gespalten. — $C_{19}H_{22}ON_2 + C_4H_6O_6 + H_2O$. Nadeln (Pasteur, *A. ch.* [3] **38**, 471; *J.* **1853**, 420). Ist triboluminescent (Gernez, *C. r.* **147**, 14; *A. ch.* [8] **15**, 554). Sehr schwer löslich in Wasser, 1 Tl. löst sich bei 19° in 338 Tln. absol. Alkohol (P.). Ebullioskopisches Verhalten in Wasser: M., Chw. — Saures Salz der Traubensäure. Krystalle. Ist triboluminescent (Gernez, *C. r.* **147**, 14; *A. ch.* [8] **15**, 553). — Salz der linksdrehenden Chinasäure $C_{19}H_{22}ON_2 + C_7H_{12}O_6 + 10H_2O$. Krystalle. Wird bei 190° braun; F: 195° bis 196° (Zers.) (Echtermeier, *Ar.* **244**, 39). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther. — Salz der d-Glykonsäure. F: 187° (E. Fischer, *B.* **23**, 803). Schwer löslich in Alkohol. — Salze der Citronensäure: $3C_{19}H_{22}ON_2 + C_6H_8O_7 + 4H_2O$. Prismen (Hesse, *A.* **122**, 238). 1 Tl. löst sich bei 12° in 48 Tln. Wasser. — $2C_{19}H_{22}ON_2 + C_6H_8O_7 + 4H_2O$. Prismen (He., *A.* **122**, 235). 1 Tl. löst sich bei 15° in 55,8 Tln. Wasser. — Salz der d-Zuckersäure $2C_{19}H_{22}ON_2 + C_6H_{10}O_8$. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich von 190° an (Neuberg, *B.* **34**, 3966 Anm. 1). Löslich in Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in Benzol, Chloroform und Äther. $[\alpha]_D$: +152° (Wasser; c = 1). — Salz der Schleimsäure $2C_{19}H_{22}ON_2 + C_6H_{10}O_8$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol (Ruhemann, Dufton, *Soc.* **59**, 754). — Salz der d-Glykuronsäure $C_{19}H_{22}ON_2 + C_6H_{10}O_7$. Nadeln (aus Wasser). F: 204° (bei langsamem Erhitzen) (N., *B.* **33**, 3320). Sehr schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer Alkohol. $[\alpha]_D$: +138,6° (Wasser; c = 2).

Salz der Benzolsulfinsäure $C_{19}H_{22}ON_2 + C_6H_6O_2S + C_2H_5\cdot OH$. Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 214° (Zers.) (Hilditch, *Soc.* **93**, 1621, 1624). Schwer löslich in Wasser. $[\alpha]_D^{23}$: +111,4° (Chloroform; c = 5), +123,6° (Chloroform; c = 2,5). — Salz der p-Toluolsulfinsäure $C_{19}H_{22}ON_2 + C_7H_8O_2S + H_2O$. Prismen. F: 198° (Hi., *Soc.* **93**, 1624). Schwer löslich in kaltem Wasser. $[\alpha]_D^{21}$: +100,3° (Chloroform; c = 5), +107,6° (Chloroform; c = 2,5). — Salz der p-Xylol-eso-sulfinsäure $C_{19}H_{22}ON_2 + C_8H_{10}O_2S + 3H_2O$. Blättchen. Schmilzt zwischen 115° und 120° unter Verlust von Wasser (Hi., *Soc.* **93**, 1625). Schwer löslich in Wasser und Alkohol. $[\alpha]_D^{20}$: +114,2° (Chloroform; c = 5), +120,2° (Chloroform; c = 2,5). — Salz der p-Phenetolsulfinsäure $C_{19}H_{22}ON_2 + C_8H_{10}O_3S + C_2H_5\cdot OH$. Nadeln. Wird bei 225—230° dunkel (Hi., *Soc.* **93**, 1625). $[\alpha]_D^{20}$: +101,2° (Chloroform; c = 5), +104,2° (Chloroform; c = 2,5). — Salz der Benzolsulfonsäure $C_{19}H_{22}ON_2 + C_6H_6O_3S + 6^1/_2H_2O$. Zerfließliche Prismen. Zersetzt sich bei 105—110° (Hi., *Soc.* **93**, 1624). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Chloroform. $[\alpha]_D^{17}$: +90,2° (Chloroform; c = 5), +90,6° (Chloroform; c = 2,5). — Salz der Benzolthiosulfonsäure $C_{19}H_{22}ON_2 + C_6H_6O_2S_2$. Krystalle (aus Alkohol) (Troeger, Linde, *Ar.* **239**, 133; Hille, *Ar.* **241**, 90). 1 Tl. löst sich bei 18—20° in 282 Tln. Wasser und in 17 Tln. Alkohol (Hille). — Salz der p-Toluolsulfonsäure $C_{19}H_{22}ON_2 + C_7H_8O_3S + 4^1/_2H_2O$. Zerfließliche Schuppen. F: 70—75°; erstarrt wieder oberhalb 100° (Hilditch, *Soc.* **93**, 1625). $[\alpha]_D^{20}$: +94,9° (Chloroform; c = 5), +99° (Chloroform; c = 2,5). — Salz der p-Toluolthiosulfonsäure $C_{19}H_{22}ON_2 + C_7H_8O_2S_2$. Nadeln

(aus verd. Alkohol) (T., L., *Ar.* **239**, 133). — Salz der p-Xylol-eso-sulfonsäure $C_{19}H_{22}ON_2 + C_8H_{10}O_3S + 2^1/_2H_2O$. Nadeln. Schmilzt bei 110° unter Abgabe von Wasser (Hi., *Soc.* **93**, 1625). Schwer löslich in Wasser; $[\alpha]_D^{21}$: +97,2° (Chloroform; c = 5), +103,8° (Chloroform; c = 2,5). — Salz der α-Naphthalinthiosulfonsäure $C_{19}H_{22}ON_2 + C_{10}H_8O_2S_2$. Harte Masse (T., L., *Ar.* **239**, 134). — Salz der β-Naphthalinthiosulfonsäure $C_{19}H_{22}ON_2 + C_{10}H_8O_2S_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol) (T., L., *Ar.* **239**, 134). — Salz der p-Phenetolsulfonsäure $C_{19}H_{22}ON_2 + C_8H_{10}O_4S + 4^1/_2H_2O$. Zerfließliches Pulver. Ziemlich leicht löslich in Chloroform (Hi., *Soc.* **93**, 1625). $[\alpha]_D^{21}$: +98,1° (Chloroform; c = 5), +105,4° (Chloroform; c = 2,5).

Salz der l-Ornithursäure (Bd. IX, S. 266) $C_{19}H_{22}ON_2 + C_{19}H_{20}O_4N_2 + H_2O$. Krystalle (aus Wasser). F: 154—155° (korr.) (Sörensen, *C.* **1905** II, 461). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Salz des Benzoyl-d-leucins. Krystalle (aus Wasser). Schmilzt unscharf bei 85° (E. Fischer, *B.* **33**, 2375). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, leicht in Wasser und Äther. — Salze der Anthranilsäure: $C_{19}H_{22}ON_2 + C_7H_7O_2N$. Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 165—167° (Hilditch, *Soc.* **93**, 1392). $[\alpha]_D^{21}$: +162,8° (Chloroform; c = 5), +176,6° (Chloroform; c = 2,5). — $C_{19}H_{22}ON_2 + 2C_7H_7O_2N + 2^1/_2H_2O$. Gelbliches Krystallpulver. F: 97—98° (Wasserabspaltung) (Hi., *Soc.* **93**, 1392). $[\alpha]_D^{21}$: +161,4° (Chloroform; c = 5), +173° (Chloroform; c = 2,5). — Salze der Acetylanthranilsäure: $C_{19}H_{22}ON_2 + C_9H_9O_3N$. Tafeln (aus Alkohol + Äther). F: 195—196° (Hi., *Soc.* **93**, 1392). $[\alpha]_D^{21}$: +125,8° (Chloroform; c = 5), +141,2° (Chloroform; c = 2,5). — $C_{19}H_{22}ON_2 + 2C_9H_9O_3N + 1^1/_2H_2O$. Zerfließliche Krystallmasse. F: 100° (Aufschäumen) (Hi., *Soc.* **93**, 1392). $[\alpha]_D^{21}$: +111,3° (Chloroform; c = 5), +121,6° (Chloroform; c = 2,5). — Salze der Benzoylanthranilsäure: $C_{19}H_{22}ON_2 + C_{14}H_{11}O_3N + {}^1/_2 H_2O$. Nadeln. F: 144° (Hi., *Soc.* **93**, 1392). Löslich in Wasser und Alkohol. $[\alpha]_D^{21}$: +144,2° (Chloroform; c = 5), +161,8° (Chloroform; c = 2,5). — $C_{19}H_{22}ON_2 + 2C_{14}H_{11}O_3N + 6H_2O$. Zerfließliche Prismen. F: 104—105° (Zers.) (Hi., *Soc.* **93**, 1393). $[\alpha]_D^{21}$: +113,8° (Chloroform; c = 5), +122,6° (Chloroform; c = 2,5). — Salz der Formyl-l-α-amino-phenylessigsäure (Bd. XIV, S. 460). Krystalle (aus Wasser) (E. Fischer, Weichhold, *B.* **41**, 1288). — Salz des Benzoyl-d-phenylalanins (Bd. XIV, S. 495). Nadeln (aus Wasser). F: 180—181° (unkorr.) (F., Mouneyrat, *B.* **33**, 2384). — Salz des N-Benzoyl-d-tyrosins (Bd. XIV, S. 605). Nadeln (aus Wasser) (F., *B.* **32**, 3644). — Salz der 4-Amino-phenylarsinsäure. Prismen (aus Alkohol + Äther). Schmilzt unscharf bei ca. 180° unter Zersetzung (Vereinigte chemische Werke, D. R. P. 203081; *C.* **1908** II, 1551; *Frdl.* **9**, 1057). Löslich in kaltem Methanol und in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther und Chloroform. Löst sich in Mineralsäuren mit gelblicher Farbe, unlöslich in Alkalilaugen. Besitzt einen bitteren Geschmack. — Salze des Methyl-äthyl-propyl-[4-sulfo-benzyl]-monosilans (Bd. XVI, S. 904): Neutrales Salz. Wasserhaltige(?) Nadeln (aus verd. Alkohol oder wäßr. Aceton); F: 87—90°; schmilzt nach dem Umlösen in wasserfreiem Aceton bei 110—112° (Kipping, *Soc.* **91**, 744). Leicht löslich in Essigester und Chloroform. $[\alpha]_D$: +113,7° (Methanol; c = 2). — Saures Salz. Krystalle (aus wäßr. Aceton). F: 210—212° (Zers.) (K., *Soc.* **91**, 745). Leicht löslich in Alkohol und Essigester, unlöslich in wasserfreiem Aceton. $[\alpha]_D$: +78,7° (Methanol; c = 1). — Salze des Äthyl-propyl-isobutyl-[4-sulfo-benzyl]-monosilans (Bd. XVI, S. 904): Neutrales Salz. Wasserhaltige Nadeln (aus verd. Alkohol oder wäßr. Aceton); schmilzt wasserhaltig bei ca. 70°, wasserfrei bei 139—141° (Kipping, Davies, *Soc.* **95**, 78). Löslich in Essigester und Aceton. $[\alpha]_D$: +109,4° (Methanol; c = 2). — Saures Salz. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 220° bis 223° (K., D., *Soc.* **95**, 79). Rotation: K., D.

Salz der in wäßr. Lösung rechtsdrehenden trans-2.5-Dihydro-furan-dicarbonsäure-(2.5) (Bd. XVIII, S. 324). Nadeln (Hill, Russe, *Am.* **33**, 377; *B.* **37**, 2538). In Wasser mehr als doppelt so leicht löslich wie das folgende Salz; löslich in Methanol, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. — Salz der in wäßr. Lösung linksdrehenden trans-2.5-Dihydro-furan-dicarbonsäure-(2.5) (Bd. XVIII, S. 325). Nadeln (Hill, Russe, *Am.* **33**, 377; *B.* **37**, 2538). Löslich in Methanol, Alkohol und Chloroform; unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. Wird durch Wasser etwas hydrolysiert. — Salz der Isozuckersäure (Bd. XVIII, S. 364) $2C_{19}H_{22}ON_2 + C_6H_8O_7 + 3H_2O$. Prismen (aus Wasser). Verliert beim Trocknen über Schwefelsäure $2H_2O$. F: 208° (Neuberg, Wolff, *B.* **34**, 3845). Löslich in heißem Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol, sonst unlöslich. $[\alpha]_D$: +175° (Wasser; c = 1). — Salz des N-[3-Nitro-benzoyl]-d-prolins (Bd. XXII, S. 2). Nadeln (aus Wasser). Schmilzt gegen 150° (E. Fischer, Zemplén, *B.* **42**, 2993).

Umwandlungsprodukte unbekannter Konstitution aus Cinchonin.

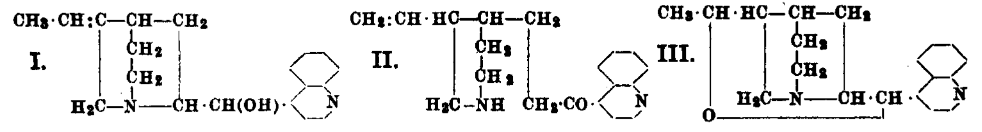
Verbindung $C_{16}H_{18}O_5N_2$(?). *B.* Beim Kochen von Cinchonin mit Salpetersäure (D: 1,4) (Weidel, *J.* **1875**, 771). — Die freie Base wurde nicht rein erhalten. Reduziert Fehlingsche Lösung in konz. Lösung schon in der Kälte, in verd. Lösung in der Wärme. — $C_{16}H_{18}O_5N_2 + HCl$ (bei 110°). Krystallpulver (aus salzsäurehaltigem Wasser). Sehr leicht

löslich in Wasser. — $2C_{16}H_{18}O_5N_2 + H_2SO_4$. Mikroskopische Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — $C_{16}H_{18}O_5N_2 + HNO_3$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser. — $2C_{16}H_{18}O_5N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (115°). Gelbliche Krystalle. Schwer löslich in Wasser.

Verbindung $C_{19}H_{20}O_6N_4$. *B.* Beim Erhitzen von Cinchonin mit Salpetersäure (D: 1,3) auf 100—110° (RABE, ACKERMANN, *B.* **40**, 2016). — Nadeln (aus Alkohol). F: 238° (Zers.). Unlöslich in Wasser, Äther und Ligroin, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, in Chloroform und Benzol, schwer in heißem Alkohol; unlöslich in Alkalien, leicht in Mineralsäuren. Wird durch Kaliumpermanganat nur langsam angegriffen. Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure Cinchoninsäure. — $C_{19}H_{20}O_6N_4 + 2HCl$. Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 238° (Zers.).

„δ-Cinchonin" und **„ε-Cinchonin"**. Vgl. die Angaben bei α- und β-Cinchonhydrin, S. 403.

Apocinchonin, Allocinchonin $C_{19}H_{22}ON_2$, Formel I, s. S. 417.



Cinchotoxin, Cinchonicin $C_{19}H_{22}ON_2$, Formel II, s. Syst. No. 3571.

α- und β-**Isocinchonin** $C_{19}H_{22}ON_2$, Formel III, s. Syst. No. 4495.

Funktionelle Derivate des Cinchonins.

O-Acetyl-cinchonin $C_{21}H_{24}O_2N_2 = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_9H_6N$. *B.* Aus Cinchonin und Essigsäureanhydrid bei 60—80° (HESSE, *A.* **205**, 316, 321). — Amorph. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform. $[\alpha]_D^{15}$: +114,1° (97 vol.-%iger Alkohol; c = 2), +139,5° (1 Mol Base + 3 Mol HCl in Wasser; c = 2). — $C_{21}H_{24}O_2N_2 + 2HCl + 2AuCl_3 + H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag. — $C_{21}H_{24}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Orangerote Krystalle.

O-Benzoyl-cinchonin $C_{26}H_{26}O_2N_2 = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot C_9H_6N$. *B.* Beim Erwärmen von Cinchonin mit Benzoylchlorid (SCHÜTZENBERGER, *A.* **108**, 351; LÉGER, *Bl.* [3] **9**, 714) in Benzol (SKRAUP, *M.* **16**, 163). — Prismen (aus Äther). F: 105—106° (unkorr.) (L.). Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und wasserhaltigem Äther, viel schwerer in absol. Äther (L.), sehr leicht in Benzol (SK.). $[\alpha]_D^{16}$: —22,3° (absol. Alkohol; c = 1), —25,4° (absol. Alkohol; c = 5), —17,2° (1 Mol Base + ½ Mol H_2SO_4 in Wasser + Alkohol; c = 1,3), +10,6° (1 Mol Base + 1 Mol Schwefelsäure in Wasser + Alkohol; c = 1,3) (L.). — Das saure Sulfat $(C_{26}H_{26}O_2N_2 + H_2SO_4)$ bleibt bei 1-stdg. Erhitzen auf 140° im wesentlichen unverändert (SK.). Bei der Oxydation von O-Benzoyl-cinchonin in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat entsteht O-Benzoyl-cinchotenin (Syst. No. 3690) (SK.). Die Verseifung zu Cinchonin und Benzoesäure erfolgt nur schwierig beim Kochen mit Säuren (SK.), leicht durch Erwärmen mit alkoh. Kalilauge auf 60—70° (L.). — $C_{26}H_{26}O_2N_2 + HCl + 2H_2O$. Tafeln (aus verd. Alkohol). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (L.). — $C_{26}H_{26}O_2N_2 + HCl + 2\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (aus heißem Wasser). F: 206—207° (Braunfärbung) (SK.). Sehr schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol (SK.). — $C_{26}H_{26}O_2N_2 + 2HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in Alkohol; verliert beim Erhitzen auf 120° ca. 1 Mol Chlorwasserstoff (SK.). — $C_{26}H_{26}O_2N_2 + 2HCl + C_2H_6O$. Nadeln (aus absol. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, viel schwerer in absol. Alkohol; verliert bei 140—150° 1 Mol Chlorwasserstoff (L.). — $C_{26}H_{26}O_2N_2 + HBr + H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (L.). — $C_{26}H_{26}O_2N_2 + H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (SK.). — $C_{26}H_{26}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbe, mikroskopische Nadeln. Schwer löslich in Wasser auch in der Wärme (L.).

O-Anilinoformyl-cinchonin $C_{26}H_{27}O_2N_3 = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C_9H_6N$. *B.* Beim Erhitzen von Cinchonin mit Phenylisocyanat in Benzol im Wasserbad (SKRAUP, ZWERGER, *M.* **21**, 552). — Tafeln (aus 50%igem Alkohol). F: 198°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser und Ligroin. — Spaltet beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 130° Anilin ab.

Cinchonin-Chld-hydroxymethylat $C_{20}H_{26}O_2N_2 = (HO)(CH_3)NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_6N$. *B.* Das Jodid entsteht beim Behandeln von Cinchonin mit Methyljodid (STAHLSCHMIDT, *A.* **90**, 219) in Methanol oder Alkohol unterhalb 45° (ROHDE, SCHWAB, *B.* **38**, 309) oder in siedendem Alkohol (RABE, *A.* **350**, 189). Das Bromid entsteht beim Einleiten von Methylbromid in die kalte absolut-alkoholische Lösung von Cinchonin (CLAUS, MÜLLER, *B.* **13**, 2290). — Beim Kochen des Bromids mit Kalilauge

oder Barytwasser oder Erhitzen mit Ammoniak im Rohr auf 120—130° (CL., MÜ.) sowie beim Kochen des Jodids mit Natronlauge (Ro., SCH.) oder mit verd. Essigsäure (RA., DENHAM, *B.* **37**, 1675) in Gegenwart von Natriumacetat (RA., RITTER, *B.* **38**, 2771; RA., *A.* **350**, 190) entsteht N-Methyl-cinchotoxin („Methylcinchonin") (Syst. No. 3571). Physiologische Wirkung: HILDEBRANDT, *Ar. Pth.* **53**, 84. — Bromid $C_{20}H_{25}ON_2 \cdot Br + H_2O$. Gelbliche Krystalle (aus Wasser). Monoklin sphenoidisch (FOCK, *Z. Kr.* **7**, 57; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 914). Verliert das Krystallwasser bei 100°, beginnt bei 245° sich dunkel zu färben und schmilzt bei 269° zu einer schwarzen Masse; in siedendem Wasser ziemlich schwer löslich (CL., M.). — Jodid $C_{20}H_{25}ON_2 \cdot I$. Farblose (CL., M.) Nadeln (aus Wasser). F: 269—270° (Zers.) (RA., BRAASCH, *A.* **365**, 372). Leicht löslich in siedendem Wasser (ST.). — $C_{20}H_{25}ON_2 \cdot I + 2I$. *B.* Aus der Verbindung von Cinchonin mit Jod ($C_{19}H_{22}ON_2 + 2I$) (S. 428) beim Erwärmen mit Methyljodid in 96%igem Alkohol (KOŹNIEWSKI, *C.* **1909** II, 990) oder aus Cinchonin-Chld-jodmethylat mit Jod in heißem Alkohol (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **3**, 151) oder in Schwefelkohlenstoff (Ko.). Braune Blättchen (J.). F: 195—196° (Ko.), 161—162° (J.); die Verbindung von JÖRGENSEN war vielleicht krystallwasserhaltig (Ko.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol (J.), sehr leicht in Aceton (Ko.). — $C_{20}H_{25}ON_2 \cdot Cl + HCl + PtCl_4 + H_2O$. Niederschlag (ST.).

„Methylcinchonin" $C_{20}H_{24}ON_2$ nebenstehender Formel, s. Syst. No. 3571.

```
CH2:CH·HC—CH————CH2
        |  |      |
        |  CH2    |
        |  |      |
        |  CH2    |
        |  |      |
      H2C—N·CH3  CH2·CO·C9H6N
```

„Dimethylcinchonin" $C_{21}H_{26}ON_2 = NC_9H_6 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH[CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2] \cdot C(:CH_2) \cdot CH:CH_2$ oder $NC_9H_6 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH:CH_2) \cdot CH[CH_2 \cdot N(CH_3)_2] \cdot CH:CH_2$, s. Bd. XXII, S. 525.

O-Benzoyl-cinchonin-Chld-hydroxymethylat $C_{27}H_{30}O_3N_2 = (HO)(CH_3)NC_7H_{11}(CH:CH_2) \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C_9H_6N$. *B.* Das Bromid entsteht beim Behandeln von O-Benzoylcinchonin mit Methylbromid in Methanol, das Jodid beim Behandeln von O-Benzoylcinchonin mit Methyljodid in absol. Alkohol (LÉGER, *Bl.* [3] **9**, 717, 718). — Bromid $C_{27}H_{29}O_2N_2 \cdot Br$. Farblose Prismen (aus verd. Alkohol). Sehr schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol. — Jodid $C_{27}H_{29}O_2N_2 \cdot I$. Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). Sehr schwer löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol.

Cinchonin-bis-hydroxymethylat $C_{21}H_{30}O_3N_2 = (HO)(CH_3)NC_7H_{11}(CH:CH_2) \cdot CH(OH) \cdot C_9H_6N(CH_3) \cdot OH$. — Dijodid $C_{21}H_{28}ON_2I_2 + H_2O$ (?). *B.* Beim Erhitzen von Cinchonin mit 2 Mol Methyljodid im Rohr auf 150—160° (CLAUS, MÜLLER, *B.* **13**, 2293). Gelbe Tafeln oder Prismen (aus Wasser oder Alkohol). Beginnt bei 210° sich braun zu färben und schmilzt bei 235° unter Zersetzung. Leichter löslich in Wasser, schwerer in Alkohol als Cinchonin-Chld-jodmethylat.

O-Benzoyl-cinchonin-bis-hydroxymethylat $C_{28}H_{34}O_4N_2 = (HO)(CH_3)NC_7H_{11}(CH:CH_2) \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C_9H_6N(CH_3) \cdot OH$. — Dijodid $C_{28}H_{32}O_2N_2I_2$. *B.* Beim Kochen von O-Benzoyl-cinchonin-Chld-jodmethylat mit Methyljodid in Methanol (LÉGER, *Bl.* [3] **9**, 718). Orangefarbene, amorphe Masse.

Cinchonin-Chld-hydroxyäthylat $C_{21}H_{28}O_2N_2 = (HO)(C_2H_5)NC_7H_{11}(CH:CH_2) \cdot CH(OH) \cdot C_9H_6N$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Cinchonin mit Äthyljodid in Alkohol (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **3**, 152; HOWARD, *Soc.* **26**, 1180; CLAUS, KEMPERDICK, *B.* **13**, 2286); in analoger Weise entsteht bei Anwendung von Äthylbromid das Bromid (Ho). — Die freie Base wurde nur in Lösung erhalten. $[\alpha]_D$: +148° (Wasser; c = 4) (Ho.). Das Jodid geht beim Kochen mit Kalilauge in N-Äthyl-cinchotoxin (Syst. No. 3571) über (CL., KE.). — Chlorid $C_{21}H_{27}ON_2 \cdot Cl + H_2O$. $[\alpha]_D$: +169° (Wasser; c = 5) (Ho.). — Bromid $C_{21}H_{27}ON_2 \cdot Br$. $[\alpha]_D$: +162° (Wasser; c = 1), +167° (90%iger Alkohol; c = 4) (Ho.). — Jodid $C_{21}H_{27}ON_2 \cdot I$. Farblose Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 260° (CL., KE.). $[\alpha]_D$: +154° (Alkohol; c = 2) (Ho.). — $C_{21}H_{27}ON_2 \cdot I + 2I$. *B.* Aus dem Jodid und Jod in Alkohol (Jö.) oder Schwefelkohlenstoff (KOŹNIEWSKI, *C.* **1909** II, 990). Dunkelbraune Prismen. F (des krystallwasserhaltigen Salzes?; vgl. Ko.): 141—142 (J.); F: 160—162° (Ko.). — $C_{21}H_{27}ON_2 \cdot I + HI + H_2O$. Hellgelbe Prismen (aus Wasser). F: 220—222° (SKRAUP, KONEK v. NORWALL, *M.* **15**, 43). — Cyanid $C_{21}H_{27}ON_2 \cdot CN$. Nadeln oder Säulen (aus Alkohol + Äther). F: 160—165° (Zers.); leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (CL., *A.* **269**, 260). — $C_{21}H_{27}ON_2 \cdot Br + AgCN$. Nadeln. F: 194° (Zers.) (CL.). Spaltet beim Kochen mit Wasser oder Behandeln mit verd. Salpetersäure quantitativ Silberbromid ab (CL.). — $C_{21}H_{27}ON_2 \cdot I + AgCN$. Nadeln. F: 195° (CL.). Unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser und Alkohol; wird durch Erhitzen mit Wasser im Rohr auf 100—105° in Cinchonin-äthylcyanid und Silberjodid gespalten; beim Übergießen mit verd. Salpetersäure bildet sich sofort unter Abscheidung von Silberjodid das Nitrat (CL.). — $C_{21}H_{27}ON_2 \cdot Br + Hg(CN)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 200° (Zers.) (CL.). Löslich in siedendem Wasser und Alkohol) (CL.). — $C_{21}H_{27}ON_2 \cdot I + Hg(CN)_2$. Nadeln (aus Alkohol). F: 210° (Zers.) (CL.). Löslich in heißem Wasser, leichter

löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther; spaltet bei der Einw. von verd. Salpetersäure Quecksilberjodid ab (CL.). — $C_{21}H_{27}ON_2\cdot Cl + HCl + PtCl_4$. Gelbe Nadeln (aus sehr verd. Salzsäure). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser (J.).

Cinchonin-Ch-hydroxyäthylat $C_{21}H_{28}O_2N_2 = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_6N(C_2H_5)\cdot OH$. — Jodid $C_{21}H_{27}O_2N_2\cdot I$. *B.* Entsteht in Form des Hydrojodids beim Erhitzen von Cinchonin-mono-hydrojodid mit Äthyljodid und Alkohol im Rohr; man zersetzt das Hydrojodid mit Ammoniak (SKRAUP, KONEK v. NORWALL, *M.* **15**, 40, 41). Orangerote Nadeln (aus Wasser), orangegelbe Prismen (aus Alkohol). F: ca. 184° (Zers.) (SK., K. v. N.). Schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol; reagiert alkalisch (SK., K. v. N.). Behandelt man das Hydrojodid in wäßr. Lösung mit Silbernitrat und oxydiert das Reaktionsprodukt mit Kaliumpermanganat, so erhält man Cinchoninsäure-jodäthylat (Bd. XXII, S. 77) (SK., *M.* **15**, 434). Beim Kochen des Jodids mit Alkalilauge wird alles Jod abgespalten (SK., K. v. N.). Bei der Einw. von Äthyljodid entsteht Cinchonin-bis-jodäthylat (SK., K. v. N.). Die Einw. von Äthylmagnesiumbromid in Äther führt zum [5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[1.2-diäthyl-1.2-dihydro-chinolyl-(4)]-carbinol (S. 413); analog verläuft die Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid (FREUND, MAYER, *B.* **42**, 4725, 4726). — $C_{21}H_{27}ON_2\cdot I + HI$. Gelbe Prismen (aus Wasser). F: ca. 245° (Zers.) (SK., K. v. N.). Sehr schwer löslich in Alkohol, schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser, sehr leicht in verd. Alkohol (SK., K. v. N.).

O-Benzoyl-cinchonin-Chld-hydroxyäthylat $C_{28}H_{32}O_3N_2 = (HO)(C_2H_5)NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot C_9H_6N$. — Jodid $C_{28}H_{31}O_2N_2\cdot I + H_2O$. *B.* Beim Kochen von O-Benzoyl-cinchonin mit Äthyljodid in absol. Alkohol (LÉGER, *Bl.* [3] **9**, 718). Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser.

Cinchonin-bis-hydroxyäthylat $C_{23}H_{34}O_3N_2 = (HO)(C_2H_5)NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_6N(C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Das Dijodid entsteht beim Erhitzen von Cinchonin mit etwas mehr als 2 Mol Äthyljodid im Rohr auf 150—160° (CLAUS, KEMPERDICK, *B.* **13**, 2289). Entsteht auch beim Erhitzen von Cinchonin-Chld-jodmethylat mit 1 Mol Äthyljodid im Rohr auf 150° (CL., KE.) oder leichter beim Behandeln von Cinchonin-Ch-jodmethylat mit Äthyljodid in warmem Methanol (SKRAUP, KONEK v. NORWALL, *M.* **15**, 43). Das Dibromid entsteht beim Erhitzen von entwässertem Cinchonin-Chld-brommethylat mit 1 Mol Äthylbromid in wenig Alkohol im Rohr auf 140° (CL., *A.* **269**, 268 Anm.). — Zersetzung der Salze durch Alkalien: CL., *A.* **269**, 282. — Dichlorid $C_{23}H_{32}ON_2Cl_2 + 2H_2O$. Hygroskopische Krystallmasse. Schmilzt wasserhaltig bei ca. 120°, wasserfrei bei 205° unter Zersetzung (CL.). — Dibromid $C_{23}H_{32}ON_2Br_2$. Blaßgelbe Krystalle (aus absol. Alkohol). Krystallisiert mit $2H_2O$ (aus Wasser) in strohgelben Tafeln und Säulen. F: 260° (Zers.) (CL.). — Dijodid $C_{23}H_{32}ON_2I_2 + H_2O$. Dunkelgelbe Prismen (aus Wasser). F: ca. 264° (Zers.) (CL., KE.), 267° (SK., Ko. v. N.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol (CL., KE.). — Disulfat $C_{23}H_{32}ON_2SO_4 + 2H_2O$. Gelbliche Nadeln. Schmilzt wasserhaltig bei 120°, wasserfrei bei 208° (Zers.) (CL.). — Dinitrat $C_{23}H_{32}ON_2(NO_3)_2$. *B.* Beim Verreiben des Dijodids mit 2 Mol Silbernitrat (CL.). Tafeln (aus Wasser). F: 245° (Aufblähen). — $C_{23}H_{32}ON_2Br_2 + 2Hg(CN)_2$. Krystallpulver (aus Alkohol). F: 180° (Zers.) (CL.). — $C_{23}H_{32}ON_2I_2 + 2Hg(CN)_2$. Hellgelber Niederschlag. F: 155° (Zers.) (CL.). — $C_{23}H_{32}ON_2Cl_2 + PtCl_4 + H_2O$. Gelbes Krystallpulver. F: 246—247° (Zers.) (CL.).

Cinchonin-Chld-hydroxyisobutylat $C_{23}H_{32}O_2N_2 = (HO)[(CH_3)_2CH\cdot CH_2]NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_6N$. — Bromid $C_{23}H_{31}ON_2\cdot Br + H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Cinchonin mit Isobutylbromid in Isobutylalkohol im Rohr auf 100° (VIAL, *Bl.* [3] **11**, 987). F (wasserfrei): 176°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform. $[\alpha]_D^{17}$: +125° (Wasser; c = 1).

Cinchonin-Chld-hydroxybenzylat $C_{26}H_{30}O_2N_2 = (HO)(C_6H_5\cdot CH_2)NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_6N$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Kochen von Cinchonin mit Benzylchlorid in Alkohol; die freie Base erhält man beim Behandeln des Chlorids mit feuchtem Silberoxyd (CLAUS, TREUPEL, *B.* **13**, 2294, 2296). — Die freie Base ist zerfließlich; sie bildet ein aus Alkohol + Äther in Nadeln krystallisierendes N-carbonsaures Salz vom Schmelzpunkt 115° (CL., T.). Bei der Oxydation des Chlorids in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat entsteht eine Verbindung $C_{25}H_{28}O_5N_2$ (s. u.) (CL., *A.* **269**, 243). Beim Kochen des Chlorids mit Kalilauge entsteht N-Benzyl-cinchotoxin (Syst. No. 3571) (CL., T.). — Chlorid $C_{26}H_{29}ON_2\cdot Cl$. Farblose Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 248° (Zers.) (CL., T.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser und Alkohol (CL., T.). — $C_{26}H_{29}ON_2\cdot Cl + Hg(CN)_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 220° (Zers.) (CL., *A.* **269**, 262). — $C_{26}H_{29}ON_2\cdot Cl + HCl + PtCl_4$. Gelbe Krystalle (CL., T.).

Verbindung $C_{25}H_{28}O_5N_2$, „Benzyldioxycinchotenin". *B.* Bei der Oxydation von Cinchonin-Chld-chlorbenzylat in verd. Schwefelsäure mit Kaliumpermanganat unter Eiskühlung (CLAUS, *A.* **269**, 243). — Nadeln. F: 278° (unkorr.) (Zers.). Fast unlöslich in Wasser, in kaltem Alkohol, in Äther und Chloroform, löslich in heißem Alkohol und in Säuren. —

$C_{25}H_{26}O_5N_2 + 2HCl + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). — $C_{25}H_{26}O_5N_2 + H_2SO_4 + xH_2O$. Verwitternde Nadeln (aus Alkohol). — $C_{25}H_{26}O_5N_2 + HNO_3 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F: 178° (unkorr.). — $C_{25}H_{26}O_5N_2 + 2HCl + HgCl_2$. Nadeln (aus Alkohol). — $C_{25}H_{26}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrötliche Krystalle (aus Alkohol). F: 290—291° (Zers.).

Bis-hydroxymethylat $C_{27}H_{34}O_7N_2 = C_{25}H_{26}O_5N_2(CH_3)_2(OH)_2$. — Dijodid $C_{27}H_{32}O_5N_2I_2$. *B.* Beim Erhitzen der Verbindung $C_{25}H_{26}O_5N_2$ mit überschüssigem Methyljodid im Rohr auf 100° (CLAUS, *A.* **269**, 246). Krystallisiert aus Wasser in dunkelgelben Prismen mit $3^1/_2H_2O$, aus Alkohol in gelben, wasserfreien Nadeln. Das wasserhaltige Salz schmilzt bei 198°, das wasserfreie bei 205° unter Zersetzung.

Bis-hydroxyäthylat $C_{29}H_{38}O_7N_2 = C_{25}H_{26}O_5N_2(C_2H_5)_2(OH)_2$. — Dibromid $C_{29}H_{36}O_5N_2Br_2$. Hellgelbe Nadeln. F: 210° (Zers.) (CLAUS, *A.* **269**, 246). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

N(Chld)-[Carbomethoxy-methyl]-cinchoniniumhydroxyd $C_{22}H_{28}O_4N_2 = (HO)(CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2)NC_7H_{11}(CH:CH_2) \cdot CH(OH) \cdot C_9H_6N$. — Jodid $C_{22}H_{27}O_3N_2 \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von Cinchonin mit Jodessigsäuremethylester in Chloroform (SCHOLTZ, BODE, *Ar.* **242**, 572). Krystalle (aus Alkohol). F: 200° (SCH., B.). Löslich in Wasser und Alkohol (SCH., B.). Physiologische Wirkung: HILDEBRANDT, *Ar. Pth.* **53**, 84.

Substitutionsprodukte des Cinchonins.

Bromcinchonin $C_{19}H_{21}ON_2Br = NC_7H_{11}(C_2H_2Br) \cdot CH(OH) \cdot C_9H_6N$. *B.* Bei 8-tägigem Stehenlassen von Dehydrocinchonin (S. 448) mit bei —17° gesättigter Bromwasserstoffsäure (COMSTOCK, KOENIGS, *B.* **20**, 2524; vgl. CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] **68**, 434). Bei kurzer Behandlung von α- oder β-Cinchonindibromid (S. 408, 409) mit heißer alkoholischer Kalilauge (CH., *J. pr.* [2] **68**, 431; **71**, 24) oder beim Kochen des letzteren mit Alkohol (CH., *J. pr.* [2] **71**, 23). — Nadeln oder Platten (aus Alkohol). F: ca. 235° (Zers.) (CO., K.), 225—226° (Zers.) (CH., *J. pr.* [2] **68**, 431). $[\alpha]_D^{17}$: +191° (2 Vol. Chloroform + 1 Vol. 96%iger Alkohol; c = 2) (CH., *J. pr.* [2] **71**, 24). Sehr leicht löslich in verd. Salpetersäure (CH., *J. pr.* [2] **68**, 431). — $C_{19}H_{21}ON_2Br + HCl + 2H_2O$. Blätter. Löslich in warmem Alkohol, aus der Lösung durch Wasser fällbar (CH., *J. pr.* [2] **68**, 432). — $C_{19}H_{21}ON_2Br + 2HBr$. Platten. F: 258° (CH., *J. pr.* [2] **68**, 433). Leicht löslich in Wasser. — Oxalat $2C_{19}H_{21}ON_2Br + C_2H_2O_4 + 7H_2O$. Quadratische Krystalle. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (CH.).

Dibromcinchonin $C_{19}H_{20}ON_2Br_2 = NC_7H_{11}(CBr:CHBr) \cdot CH(OH) \cdot C_9H_6N$. *B.* Beim Behandeln von salzsaurem Dehydrocinchonin mit Brom in Chloroform + Alkohol (COMSTOCK, KOENIGS, *B.* **25**, 1544; vgl. CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] **68**, 426). — Prismen (aus Alkohol). F: 172—173° (CO., K.). Leicht löslich in Methanol, Chloroform und Aceton, schwer in Äther und Ligroin (CO., K.). — $C_{19}H_{20}ON_2Br_2 + HBr$. Tafeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Bromwasserstoffsäure (CO., K.).

Schwefelanalogon des Cinchonins.

Bis-{[5-vinyl-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-methyl}-sulfid, „Thiocinchonin" $C_{38}H_{42}N_4S = [NC_7H_{11}(CH:CH_2) \cdot CH(C_9H_6N)]_2S$. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Chloroform bestimmt (COMANDUCCI, PESCITELLI, *G.* **36** II, 786). — *B.* Beim Kochen von Cinchonin mit Phosphorpentasulfid in Chloroform (C., P.). — Amorphes Pulver mit Knoblauchgeruch (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 190—192°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Äther, löslich in Alkohol und Chloroform.

b) ***[5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol vom Schmelzpunkt 202°, Cinchonidin*** $C_{19}H_{22}ON_2$, s. nebenstehende Formel[1]). *Literatur:* E. COMANDUCCI, Die Konstitution der Chinaalkaloide [Stuttgart 1911].

```
CH2:CH·HC—CH—CH2
       |   CH2  |
       |   CH2  |
H2C————N————CH·CH(OH)·C9H6N
       Chld              Ch
```

Geschichtliches.

Cinchonidin wurde zuerst von WINCKLER (*J.* **1847/48**, 620) aus einer Chinarinde isoliert und unter dem Namen „Chinidin" beschrieben. LEERS, *A.* **82**, 147 untersuchte dieses Alkaloid näher; PASTEUR (*C. r.* **36**, 26; **37**, 112) wies seine Verschiedenheit von dem der Chinin-Reihe angehörenden Chinidin nach und nannte es Cinchonidin. Die Zusammensetzung wurde von SKRAUP, VORTMANN (*A.* **197**, 226) ermittelt. Daß die Isomerie zwischen Cinchonidin und Cinchonin sterischer Natur ist, wurde bereits von PASTEUR (*C. r.* **37**, 113) vermutet und von KOENIGS (vgl. *A.* **347**, 182) bestätigt. Die endgültige Strukturformel bewies RABE (*A.* **364**, 335; **365**, 359).

[1]) Vgl. hierzu S. 404 Anm. 1.

Vorkommen, Bildung und Darstellung.

Cinchonidin begleitet das Chinin in den meisten Chinarinden (vgl. HESSE, *A.* **135**, 333; **166**, 243; *B.* **14**, 1890; TSCHIRCH, Handbuch der Pharmakognosie, Bd. III, Abt. I [Leipzig 1923], S. 543 ff.; WEHMER, Die Pflanzenstoffe, 2. Aufl., Bd. II [Jena 1931], S. 1152 ff.); findet sich insbesondere in der Rinde von Cinchona succirubra (vgl. JOBST, *B.* **6**, 1131; PAUL, *Pharm. J.* [3] **6**, 321; **13**, 897; HOWARD, *Pharm. J.* [3] **8**, 1; MOENS, zitiert bei FLÜCKIGER, Pharmakognosie des Pflanzenreiches, 3. Aufl. [Berlin 1891], S. 568), C. lancifolia („Bogotarinde") (vgl. LEERS, *A.* **82**, 147; HESSE, *A.* **166**, 243) und C. robusta (vgl. TSCHIRCH, S. 544).

Zur Frage, ob das nach HESSE, *A.* **205**, 204; *B.* **14**, 1891 in manchen südamerikanischen Rinden vorkommende „Homocinchonidin", welches HESSE bei der Reinigung von rohem Cinchonidinsulfat (*B.* **10**, 2156; *A.* **205**, 205) sowie beim Erhitzen von Cinchonidin mit 25%iger Schwefelsäure im Rohr auf 140° (*A.* **243**, 148; **258**, 141) erhielt, identisch mit Cinchonidin war oder vielleicht ein Gemisch von Cinchonidin mit wechselnden Mengen β-Cinchonidin (S. 419) darstellte, vgl. SKRAUP, VORTMANN, *A.* **197**, 233; SK., *A.* **199**, 359; *M.* **2**, 345; CLAUS, *B.* **13**, 2184; **14**, 413; KERNER, *Ar.* **216**, 265; HE., *B.* **14**, 45, 1893; *A.* **205**, 194, 203, 320; **258**, 137, 142; BEHRENS, *Fr.* **35**, 133.

Entsteht in geringer Menge beim Kochen von Cinchonin mit amylalkoholischer Kalilauge (KOENIGS, HUSMANN, *B.* **29**, 2186).

Darstellung und Trennung von anderen Chinaalkaloiden: Die nach Abscheidung von Cinchonin mit Toluol + Natronlauge (vgl. S. 424) in Lösung gebliebenen Basen zieht man mit 10%iger Schwefelsäure aus, fällt sie aus der Lösung mit Natronlauge und behandelt sie mit verd. Weinsäure-Lösung; dem ausgeschiedenen Gemisch von Cinchonidin- und Chinintartrat entzieht man mit siedender verdünnter Calciumchlorid-Lösung die Weinsäure, verarbeitet die resultierende salzsaure Lösung auf Chininsulfat und fällt aus dessen Mutterlauge das rohe Cinchonidin aus; zur Reinigung führt man es in das Sulfat über und krystallisiert es aus Wasser unter Zusatz von Entfärbungskohle um (EMDE in ULLMANNS Enzyklopädie der Technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. III [Berlin-Wien 1929], S. 188, 191; vgl. HESSE, *A.* **205**, 196). Man scheidet aus der Chininsulfat-Mutterlauge mit konz. Seignettesalz-Lösung das rohe Cinchonidintartrat ab, löst in verd. Salzsäure, scheidet mit Ammoniak die Base ab, trocknet sie bei 40—45° im Vakuum und extrahiert sie mit Äther, bis der Auszug keine Thalleiochin-Reaktion mehr zeigt, dann löst man die Base wieder in verd. Salzsäure, scheidet sie mit Ammoniak ab und krystallisiert sie aus Alkohol um (VOGTHERR (SIEDLER) in ULLMANNS Enzyklopädie, 2. Aufl., Bd. I [Berlin-Wien 1928], S. 218; vgl. HE., *A.* **135**, 333, 337). — Zur Trennung des Cinchonidins von Chinin und anderen Chinaalkaloiden vgl. a. die Angaben bei Chinin, S. 520.

Physikalische Eigenschaften.

Prismen (aus Alkohol). Rhombisch (bisphenoidisch) (WYRUBOW, *A. ch.* [7] **1**, 81; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 920). Scheidet sich aus Benzol mit 1 Mol C_6H_6 ab (WOOD, BARRET, *J.* **1883**, 1348). F: 202,4° (HESSE, *A.* **258**, 140), 201—203° (RABE, BRAASCH, *A.* **365**, 372), 205—206° (unkorr.) (SKRAUP, *A.* **199**, 362), 207,2° (korr.) (LENZ, *Fr.* **25**, 563). Sublimierbar (BEHRENS, *Fr.* **35**, 135). Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 2543,6 kcal/Mol (BERTHELOT, GAUDECHON, *C. r.* **136**, 184; *A. ch.* [7] **29**, 474). Brechung der Krystalle: KLEY, *R.* **22**, 377; *Fr.* **43**, 165. Ist triboluminescent (TSCHUGAJEW, *B.* **34**, 1823; TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 62). 1 Tl. Cinchonidin löst sich in 5263 Tln. Wasser von 11,5°, in 1782 Tln. siedendem Wasser (SK., *A.* **199**, 365), bei 18—22° in 3919 Tln. Wasser (BECKURTS, MÜLLER, *C.* **1903** I, 1142). 1 Tl. Cinchonidin löst sich bei 11,5° in 21,1 Tln. 98%igem Alkohol, in 303 Tln. Alkohol (D: 0,935) (SK., *A.* **199**, 365), bei 13° in 16,3 Tln. 97 vol.-%igem Alkohol (HE., *A.* **205**, 199); 100 cm³ der gesättigten Lösung in Amylalkohol enthalten 8 g Cinchonidin (MATOLCSY, *C.* **1906** II, 172). 1 Tl. löst sich bei 18—20° in 354 Tln. Äther (D^{17}: 0,718), in 222 Tln. mit Wasser gesättigtem Äther, in 68 Tln. 4% Alkohol enthaltendem Äther (HILLE, *Ar.* **241**, 59, 61, 62), bei 18—22° in 474 Tln. Äther (D: 0,720), in 191 Tln. mit Wasser gesättigtem Äther, in 3266 Tln. mit Äther gesättigtem Wasser (BE., MÜ., *C.* **1903** I, 1142), bei 11,5° in 1053 Tln. absol. Äther (SK., *A.* **199**, 365). 100 g absol. Äther enthalten bei 32° 0,264 g (KÖHLER, *Fr.* **18**, 243). 100 cm³ der gesättigten Lösung in Äther enthalten 0,3 g Cinchonidin (MA., *C.* **1906** II, 172). 1 g löst sich bei 18—22° in 10,8 Tln. Chloroform (D: 1,487), in 1967 Tln. Tetrachlorkohlenstoff, 333 Tln. Essigester, 1010 Tln. Benzol (BE., MÜ.), bei 15° in 2222 Tln., bei 138° in 7,8 Tln. Xylol (SWAVING, *R.* **4**, 186), bei 18—22° in 2103 Tln. Petroläther (Kp: 59—64°) (BE., MÜ.). $[\alpha]_D^{15}$: —109,5° (97 vol.-%iger Alkohol; c = 2) (HE., *A.* **182**, 130); $[\alpha]_D^{15}$: —107,3° (97 vol.-%iger Alkohol; c = 1), —106,0° (97 vol.-%iger Alkohol; c = 5) (HE., *A.* **176**, 219); $[\alpha]_D^{18,5}$: —109,2° (99,75 vol.-%iger Alkohol; c = 0,9) (SCHUSTER, *M.* **14**, 589); $[\alpha]_D^{15}$: —112,8° (absol. Alkohol; c = 1,5); $[\alpha]_D^{17}$: —109,6° (absol. Alkohol; c = 1,5) (OUDEMANS, *A.* **182**, 44, 45); $[\alpha]_D^{15}$: —83,9° (Chloroform; c = 2) (HE., *A.* **176**, 219); $[\alpha]_D^{17}$: —77,3° (Chloroform; c = 1,5) (OU., *A.* **182**, 44); $[\alpha]_D^{15}$: —108,9° (2 Vol. Chloroform + 1 Vol. 97 vol.-%iger

Alkohol; c = 2) (HE., *A.* **176**, 219); $[\alpha]_D^{15}$: —107,9° (2 Vol. Chloroform + 1 Vol. 97 vol.-%iger Alkohol; c = 1,1—2,1) (LENZ, *Fr.* **27**, 566); $[\alpha]_D^{17}$: —123,8° (1 Mol Base + 1 Mol HCl in Wasser; c = 1,5), —174,4° (1 Mol Base + 2 Mol HCl in Wasser; c = 1,5), —175,6° (1 Mol Base + 3 Mol HCl in Wasser; c = 1,5), —175,1° (1 Mol Base + 4 Mol HCl in Wasser; c = 1,5), —175,7° (1 Mol Base + 1 Mol H_2SO_4 in Wasser; c = 1,5), —179,6° (1 Mol Base + 2 Mol H_2SO_4 in Wasser; c = 1,5) (OU., *A.* **182**, 56; *R.* **1**, 29). Drehungsvermögen von Cinchonidin in Gegenwart verschiedener anderer Säuren: OU., *A.* **182**, 56; *R.* **1**, 29. Über Drehungsvermögen von Salzen des Cinchonidins s. die Angaben bei den Salzen. Das Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung ist identisch mit dem des Cinchonins (DOBBIE, LAUDER, *Soc.* **83**, 624). Zeigt in verdünnter schwefelsaurer Lösung in zerstreutem Tageslicht keine Fluorescenz (HE., *B.* **10**, 2155; *A.* **205**, 197; SK., VORTMANN, *A.* **197**, 228; RA., BR., *A.* **365**, 372), im konvergenten Sonnenlicht blaue Fluorescenz (RA., MARSCHALL, *A.* **382** [1911], 363). Elektrolytische Dissoziationskonstante der 1. Stufe bei 15° k_1: $3,7\times10^{-7}$ (berechnet aus dem durch Initialfällung mit Borax ermittelten Hydrolysegrad des Monohydrochlorids), der 2. Stufe bei 15° k_2: $3,3\times10^{-10}$ (ermittelt aus dem durch Farbveränderung von Methylorange gemessenen Hydrolysegrad des Bis-hydrochlorids) (VELEY, *Soc.* **93**, 2116; **95**, 764, 766). Wärmetönung bei der Neutralisation mit Salzsäure und Schwefelsäure: BERTHELOT, *C. r.* **136**, 184; *A. ch.* [7] **29**, 475.

Chemisches Verhalten.

Erhitzen von Cinchonidin mit Glycerin auf 210° (HESSE, *A.* **166**, 277), von saurem Cinchonidinsulfat ($C_{19}H_{22}ON_2 + H_2SO_4$) auf 130° (HE., *A.* **178**, 253; vgl. PASTEUR, *C. r.* **37**, 112; *J.* **1853**, 474), von saurem Cinchonidintartrat ($C_{19}H_{22}ON_2 + 2C_4H_6O_6$) auf 170° (HE., *A.* **147**, 242; vgl. PA., *C. r.* **37**, 163) bewirkt Umlagerung in Cinchotoxin (Syst. No. 3571). Bei der Oxydation von Cinchonidin mit siedender alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung werden Ammoniak, Kohlensäure, Oxalsäure und Pyridin-α.β.γ-tricarbonsäure (Bd. XXII, S. 182) gebildet (HOOGEWERFF, VAN DORP, *A.* **204**, 88, 114; vgl. DOBBIE, RAMSAY, *Soc.* **35**, 189; SKRAUP, *M.* **2**, 600); bei dieser Oxydation gehen 42% des Cinchonidin-Stickstoffs in Ammoniak, 23,8—25,7% des Kohlenstoffs in Oxalsäure und 37,3—38,8% des Kohlenstoffs in Kohlensäure über (HOO., v. D., *A.* **204**, 90, 91, 92). Oxydiert man Cinchonidin in schwach schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat, so erhält man Cinchotenidin (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3690) und Ameisensäure (SK., VORTMANN, *A.* **197**, 235; HE., *B.* **14**, 1893). Behandeln von Cinchonidin mit Chromschwefelsäure bei 50° führt zu Cinchoninon (Syst. No. 3572) (RABE, NAUMANN, *A.* **364**, 338); Cinchonidin wird von siedender Chromschwefelsäure schwieriger als Cinchonin unter Bildung von Cinchoninsäure angegriffen (SK., *B.* **12**, 232; *A.* **201**, 300; vgl. SCHNIDERSCHITSCH, *M.* **10**, 54). Liefert bei der Einw. von Salpetersäure dieselben Oxydationsprodukte wie Cinchonin (WEIDEL, *J.* **1875**, 772). Zur elektrolytischen Reduktion vgl. TAFEL, NAUMANN, *B.* **34**, 3299; zur Reduktion mit Natrium + Amylalkohol vgl. KONEK v. NORWALL, *B.* **29**, 802; vgl. dazu die Angaben über Reduktion von Cinchonin, S. 426. Cinchonidin gibt mit Brom in Essigsäure + Bromwasserstoffsäure zwei diastereoisomere Formen von Cinchonidindibromid (S. 411) (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] **63**, 334; **69**, 193; **71**, 2; vgl. GALIMARD, *Bl.* [3] **25**, 85). Cinchonidindibromid entsteht auch bei der Einw. von Brom auf Cinchonidin in Schwefelkohlenstoff (CH., *J. pr.* [2] **63**, 339; **69**, 193; vgl. SKALWEIT, *A.* **172**, 103). Erhitzt man Cinchonidin mit bei —17° gesättigter Salzsäure im Rohr auf 140—150°, so erhält man als Hauptprodukt Hydrochlorcinchonidin in zwei diastereoisomeren Formen (HE., *A.* **205**, 341, 346; vgl. ZORN, *J. pr.* [2] **8**, 283; GOODSON, *Soc.* **1934**, 1094); bei Anwendung einer Salzsäure der D: 1,125 entstehen Apocinchonidin und β-Cinchonidin (HE., *A.* **205**, 323, 327; vgl. LÉGER, *Bl.* [4] **25** [1919], 573, 578; JUNGFLEISCH, LÉ., *A. ch.* [9] **14** [1920], 182). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) entsteht Hydrojodcinchonidin (NEUMANN, *M.* **13**, 651, 654). Cinchonidin geht beim Lösen in rauchender Schwefelsäure in Oxyhydrocinchonidinschwefelsäure (Syst. No. 3537) über (HE., *A.* **267**, 140). Behandelt man „Cinchonidintetrasulfat" ($C_{19}H_{22}ON_2 + 2H_2SO_4$) mit Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur, so bildet sich Cinchonidinschwefelsäure (S. 445) (HE., *A.* **267**, 141; vgl. GIEMSA, OESTERLIN, *B.* **64** [1931], 57, 58). Über das von HESSE, *A.* **243**, 149 beim Lösen von Cinchonidinsulfat in konz. Schwefelsäure erhaltene Isocinchonidin vgl. S. 419; über das von HESSE, *A.* **243**, 148; **258**, 141 beim Erhitzen mit 25%iger Schwefelsäure im Rohr auf 140° erhaltene „Homocinchonidin" vgl. S. 438. Beim Erwärmen des Monohydrochlorids mit Phosphorpentachlorid in Gegenwart von Phosphoroxychlorid (COMSTOCK, KOENIGS, *B.* **17**, 1986) oder von Chloroform (CO., KOE., *B.* **18**, 2379) wird Cinchonidinchlorid (S. 250) gebildet. Bei der Destillation des Cinchonidins mit Kaliumhydroxyd entsteht Chinolin (LEERS, *A.* **82**, 151).

$HO_2C\cdot HC—CH—CH_2$, CH_2, CH_2, $H_2C—N——CH\cdot CH(OH)\cdot C_9H_6N$ [Formel: Cinchotenidin]

Cinchonidin liefert mit 1 Mol Äthyljodid in Alkohol bei Zimmertemperatur, rascher beim Erhitzen Cinchonidin-Chld-jodäthylat (S. 445) (HOWARD, *Soc.* **26**, 1180; CLAUS, *B.* **11**, 1821),

mit 2 Mol Äthyljodid in Alkohol im Rohr Cinchonidin-bis-jodäthylat (CLAUS, *B.* **11**, 1824). Erhitzt man Cinchonidin-monohydrojodid mit etwas über 1 Mol Äthyljodid in Alkohol im Rohr, so entsteht Cinchonidin-Ch-jodäthylat (S. 445) (SKRAUP, KONEK v. NORWALL, *M.* **15**, 44). Cinchonidin liefert mit 1 Mol Phenol in Alkohol die Verbindung $2C_{19}H_{22}ON_2 + C_6H_6O$ (S. 442); bei Anwendung von 2—3 Mol Phenol entsteht die Verbindung $2C_{19}H_{22}ON_2 + 3C_6H_6O$ (S. 442) (HESSE, *A.* **181**, 56; **182**, 160, 162). Die Einw. von Essigsäureanhydrid bei 60—80° führt zu O-Acetyl-cinchonidin (HE., *A.* **205**, 316, 319). Beim Behandeln von Cinchonidin mit Chlorameisensäureäthylester in Benzol oder in alkoh. Natronlauge (ZIMMER & Co., D. R. P. 91370; *Frdl.* **4**, 1243), von wasserfreiem Cinchonidin-monohydrochlorid mit Chlorameisensäureäthylester in Benzol (ZI. & Co., D. R. P. 118352; *C.* **1901** I, 652; *Frdl.* **4**, 1127) oder von wasserhaltigem Cinchonidin-monohydrochlorid mit Chlorameisensäureäthylester in Pyridin + Benzol (ZI. & Co., D. R. P. 123748; *C.* **1901** II, 797; *Frdl.* **6**, 1127) entsteht O-Carbäthoxy-cinchonidin. Beim Einleiten von Phosgen in die Lösung von Cinchonidin in Benzol (ZI. & Co., D.R.P. 93698; *Frdl.* **4**, 1241) oder von wasserfreiem Cinchonidin-monohydrochlorid in Chloroform (ZI. & Co., D.R.P. 118122; *C.* **1901** I, 600; *Frdl.* **6**, 1125) bildet sich O-Chlorformyl-cinchonidin; läßt man 1 Mol Phosgen auf 4 Mol Cinchonidin in Chloroform einwirken, so erhält man O.O-Carbonyl-di-cinchonidin (ZI. & Co., D.R.P. 105666; *C.* **1900** I, 319; *Frdl.* **5**, 774). Über die Bildung grüner Farbstoffe durch Erhitzen von Cinchonidin mit Tetramethyl-4.4'-diamino-benzhydrol in konz. Schwefelsäure auf 50—60° bezw. 100° und Oxydation der Kondensationsprodukte mit Bleidioxyd vgl. EINHORN, D.R.P. 69554; *Frdl.* **3**, 140.

Physiologische Wirkung.

Cinchonidin schmeckt weniger bitter als Chinin (LEERS, *A.* **82**, 149). Ist weniger giftig als Cinchonin; wirkt stark krampferregend und herzlähmend; zum physiologischen Verhalten vgl. FRÄNKEL, Die Arzneimittel-Synthese, 5. Aufl. [Berlin 1921], S. 121, 234; ROHDE in HEFFTERS Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. II, S. 95.

Identifizierung, Nachweis und Bestimmung.

Beim Erhitzen von Cinchonidin mit Kaliumhydroxyd entsteht eine bräunlichrote Schmelze, die blau und schließlich grau wird (LENZ, *Fr.* **25**, 32). Über Farbreaktionen des Cinchonidins vgl. a. REICHARD, *C.* **1905** II, 1560. Cinchonidin gibt mit Chlorwasser und Ammoniak keine Farbreaktion (LEERS, *A.* **82**, 152; HESSE, *A.* **176**, 219). — Zur Abscheidung und Trennung des Cinchonidins von Cinchonin und Chinidin kann das in Wasser und Seignettesalz-Lösung schwer lösliche Tartrat $(2C_{19}H_{22}ON_2 + C_4H_6O_6 + 2H_2O)$ dienen (HILLE, *Ar.* **241**, 81; vgl. HESSE, *A.* **135**, 337). Fällungsreaktion mit Methylarsinsäure: VITALI, *C.* **1905** I, 1700. Mikrochemischer Nachweis auf Grund der Doppelbrechung: KLEY, *R.* **22**, 377; *Fr.* **43**, 165. Zum mikrochemischen Nachweis vgl. ferner BEHRENS, *Fr.* **35**, 134; SEKA in KLEINS Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. IV [Wien 1933], S. 566. — Zur Prüfung von käuflichem Cinchonidinsulfat auf Reinheit vgl. HESSE, *A.* **176**, 325. — Quantitative Bestimmung mit Kaliumquecksilberjodid: HEIKEL, *Ch. Z.* **32**, 1163, 1212. Zur Bestimmung des Cinchonidinsulfats in käuflichem Chininsulfat vgl. die Angaben bei Chinin. Zur quantitativen Bestimmung von Cinchonidin in der Chinarinde vgl. SEKA in KLEINS Handbuch der Pflanzenanalyse, S. 564. Trennung von anderen Chinaalkaloiden s. S. 438.

Salze und additionelle Verbindungen des Cinchonidins.

Verbindungen mit einfachen anorganischen Säuren.

$C_{19}H_{22}ON_2 + HCl + H_2O$. Prismen (aus Wasser) (LEERS, *A.* **82**, 155; HESSE, *A.* **135**, 334; **205**, 199; SKRAUP, VORTMANN, *A.* **197**, 232; SCHUSTER, *M.* **14**, 574). Rhombisch bisphenoidisch (v. LANG, *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien* **80** II [1879], 226; **102** IIa [1893], 864; *A.* **199**, 367; FOCK, *J.* **1882**, 1109; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 921). Ist triboluminescent (TSCHUGAJEW, *B.* **34**, 1823; TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 62). 1 Tl. löst sich bei 10° in 38,5, bei 20° in 20,1 Tln. Wasser (H.). Bei 18,5° enthalten 100 cm³ einer gesättigten wäßrigen Lösung 3,48 g, 100 cm³ einer gesättigten absolut-alkoholischen Lösung 25,55 g und 100 cm³ einer gesättigten ca. 50 vol.-%igen alkoh. Lösung 16,21 g Salz (SCH.). 1 Tl. löst sich bei 10° in 325 Tln. Äther (H.). $[\alpha]_D^{18,5}$: —107,1° (Wasser; c = 2,1), —112,5° (Wasser; c = 1), —119,0° (Wasser; c = 0,3), —86,2° (absol. Alkohol; c = 17), —96,2° (absol. Alkohol; c = 4), —100,3° (absol. Alkohol; c = 1), —107,9° (absol. Alkohol; c = 0,3), —134,2° (50 vol.-%iger Alkohol; c = 9), —140,6° (50 vol.-%iger Alkohol; c = 4), —146,2° (50 vol.-%iger Alkohol; c = 1), —148,3° (50 vol.-%iger Alkohol; c = 0,3) (SCH., *M.* **14**, 589; vgl. HESSE, *A.* **166**, 242; **176**, 221; OUDEMANS, *A.* **182**, 50; SHINN, *C.* **1907** II, 509). Aus der Lösung in Chloroform scheidet sich eine unbeständige, chloroformhaltige Verbindung aus (H., *A.* **176**, 220). — $C_{19}H_{22}ON_2 + HCl + 2H_2O$. Asbestartige Prismen (aus übersättigter wäßriger Lösung) (H., *A.* **166**, 240; **176**, 220). Geht bei längerer Berührung mit der Mutterlauge

in das vorangehende Salz über. — $C_{19}H_{22}ON_2+HCl+CH_3\cdot OH$. Krystalle (aus Methanol). Rhombisch (bisphenoidisch) (WYRUBOW, *A. ch.* [7] 1, 48; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 922). $[\alpha]_D$: —102,8° (Methanol). — $C_{19}H_{22}ON_2+2HCl+H_2O$. Krystalle (LEERS, *A.* 82, 156). Monoklin (sphenoidisch) (KOPP, *A.* 82, 156; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 923). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (L.). Hydrolyse: VELEY, *Soc.* 93, 2116. — $C_{19}H_{22}ON_2+HBr$. Krystallisiert nach SCHUSTER (*M.* 14, 578) mit 1 H_2O, nach WYRUBOW (*A. ch.* [7] 1, 44) mit $^2/_3$ H_2O. Rhombisch (bisphenoidisch) (W.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 921). Schmilzt wasserfrei bei 232—234° (SCH.). Bei 18,5° enthalten 100 cm³ einer gesättigten wäßrigen Lösung 1,75 g, 100 cm³ einer gesättigten absolut-alkoholischen Lösung 18,08 g und 100 cm³ einer ca. 50 vol.-$^0/_0$igen alkoh. Lösung 12,10 g Salz (berechnet auf $C_{19}H_{22}ON_2+HBr+H_2O$) (SCH.). $[\alpha]_D^{18,5}$: —95,2° (Wasser; c = 2,4), —99,8° (Wasser; c = 1,2), —105,7° (Wasser; c = 0,3), —75,2° (absol. Alkohol; c = 10), —79,2° (absol. Alkohol; c = 5), —85,0° (absol. Alkohol; c = 1,2), —92,7° (absol. Alkohol; c = 0,3), —117,9° (50 vol.-$^0/_0$iger Alkohol; c = 10), —125,0° (50 vol.-$^0/_0$iger Alkohol; c = 5), —131,2° (50 vol.-$^0/_0$iger Alkohol; c = 1,2), —134,3° (50 vol.-$^0/_0$iger Alkohol; c = 0,3) (SCH.). — $C_{19}H_{22}ON_2+HBr+CH_3\cdot OH$. Krystalle (aus Methanol). Rhombisch (bisphenoidisch) (W., *A. ch.* [7], 1, 45; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 922). $[\alpha]_D$: —101,1° (Methanol). — $C_{19}H_{22}ON_2 + HBr + {}^1/_3H_2O + {}^1/_4C_2H_5\cdot OH$(?). Krystalle (aus Alkohol). Rhombisch bisphenoidisch (W., *A. ch.* [7] 1, 46; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 923). $[\alpha]_D$: —101,7° (Alkohol). — $C_{19}H_{22}ON_2+HI$. Krystallisiert nach SCHUSTER (*M.* 14, 576) mit 1 H_2O, nach WYRUBOW (*A. ch.* [7] 1, 47) mit $^2/_3$ H_2O. Rhombisch (bisphenoidisch) (W.; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 922). Verwittert an der Luft (SCH.). Das wasserfreie Salz wird bei 152—155° unter Aufschäumen gelb und schmilzt bei 215—220° (SCH.). Lichtempfindlich (SCH.). Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* 53, 62). Bei 18,5° enthalten 100 cm³ gesättigter wäßriger Lösung 0,9 g (SCH.; vgl. a. HILLE, *Ar.* 241, 84), 100 cm³ gesättigter absolut-alkoholischer Lösung 8,62 g und 100 cm³ gesättigter ca. 50 vol.-$^0/_0$iger alkoh. Lösung 11,01 g Salz (berechnet auf $C_{19}H_{22}ON_2+HI+H_2O$) (SCH.). $[\alpha]_D^{18,5}$: —88,9° (Wasser; c = 1,3), —94,3° (Wasser; c = 0,3), —55,7° (absol. Alkohol; c = 11), —60,4° (absol. Alkohol; c = 5), —69,3° (absol. Alkohol; c = 1,3), —77,8° (absol. Alkohol; c = 0,3), —98,7° (50 vol.-$^0/_0$iger Alkohol; c = 11), —106,7° (50 vol.-$^0/_0$iger Alkohol; c = 5), —114,9° (50 vol.-$^0/_0$iger Alkohol; c = 1,3), —118,2° (50 vol.-$^0/_0$iger Alkohol; c = 0,3) (SCH.). — $C_{19}H_{22}ON_2+HI+CH_3\cdot OH$. Krystalle (aus Methanol). Rhombisch (bisphenoidisch) (W., *A. ch.* [7] 1, 48; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 922). Beginnt bei 120° unter Abspaltung von Methanol zu schmelzen. $[\alpha]_D$: —91,7° (Methanol). — $C_{19}H_{22}ON_2+2HI+H_2O$. Citronengelbe Prismen (H., *A.* 135, 336). Ist triboluminescent (TSCHUGAJEW, *B.* 34, 1823; TRAUTZ, *Ph. Ch.* 53, 62).

$2C_{19}H_{22}ON_2 + H_2SO_4$. Über den Krystallwassergehalt vgl. SKRAUP, VORTMANN, *A.* 197, 233; H., *A.* 205, 201 und die folgenden Salze: $2C_{19}H_{22}ON_2+H_2SO_4+6H_2O$. Nadeln und Stäbchen (H., *A.* 135, 338; *B.* 14, 1892; *A.* 205, 201; SCH., *M.* 14, 583; vgl. WINCKLER, *C.* 1848, 310; LEERS, *A.* 82, 153). Verwittert an der Luft (SCH.; H.). Doppelbrechung der Krystalle: KLEY, *R.* 22, 379; *Fr.* 43, 166. Ist triboluminescent (TSCHUGAJEW, *B.* 34, 1823; TRAUTZ, *Ph. Ch.* 53, 62). 1 Tl. Salz löst sich in ca. 97 Tln. Wasser von 12° und in 67 Tln. Wasser von 22° (H., *A.* 135, 339; *B.* 14, 45). Bei 20° lösen 100 cm³ absol. Alkohol 1 g, 100 cm³ ca. 50 vol.-$^0/_0$iger Alkohol 4 g Salz (SCH.). $[\alpha]_D^{18,5}$: —97,9° (Wasser; c = 1,2), —104,6° (Wasser; c = 0,3), —115,9° (absol. Alkohol; c = 1,2), —116,6° (absol. Alkohol; c = 0,3), —132,1° (50 vol.-$^0/_0$iger Alkohol; c = 5), —130,5° (50 vol.-$^0/_0$iger Alkohol; c = 1,3), —128,9° (50 vol.-$^0/_0$iger Alkohol; c = 0,3) (SCH.; vgl. H., *A.* 166, 242; 176, 221; 182, 138; OUDEMANS, *A.* 182, 50; SHINN, *C.* 1907 II, 509). Optische Drehung von Gemischen mit Chininsulfat: H., *A.* 205, 220. — $2C_{19}H_{22}ON_2+H_2SO_4+2H_2O$. Krystalle (aus Alkohol) (H., *A.* 205, 202). — $2C_{19}H_{22}ON_2+H_2SO_4+3H_2O$. Harte Prismen (H., *A.* 176, 221; 205, 202). — $C_{19}H_{22}ON_2+H_2SO_4+5H_2O$. Prismen (H., *A.* 135, 340; 176, 222; vgl. WINCKLER, *C.* 1848, 310; L., *A.* 82, 154). Monoklin (sphenoidisch) (WYRUBOW, *A. ch.* [7] 1, 64; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 927). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (H.). $[\alpha]_D$: —110,5° (Wasser; c = 2), —109° (80 vol.-$^0/_0$iger Alkohol; c = 2), —101° (2 Vol. Chloroform + 1 Vol. 97$^0/_0$iger Alkohol; c = 2) (H.). — $C_{19}H_{22}ON_2+2H_2SO_4+2H_2O$. Prismen (aus Alkohol) (H., *A.* 135, 340; 182, 138). Schwer löslich in kaltem Wasser (H.) und in verd. Alkohol (SCHÄFER, *Fr.* 26, 665). Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* 53, 62). Optische Drehung in verd. Schwefelsäure: H., *A.* 182, 139. — $2C_{19}H_{22}ON_2+H_2SO_4+HI+4I+H_2O$. Dunkelbraune, stark glänzende Nadeln (aus Alkohol) (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 14, 381). — $4C_{19}H_{22}ON_2+2H_2SO_4+3HI+6I+4H_2O$. Rotgelbe Nadeln (J., *J. pr.* [2] 14, 374). — $8C_{19}H_{22}ON_2+5H_2SO_4+6HI+12I+6H_2O$. Olivgrüne Nadeln (J., *J. pr.* [2] 14, 379). — $12C_{19}H_{22}ON_2+9H_2SO_4+8HI+24I+8H_2O$. Goldgrüne Blättchen mit messinggelbem Glanz (J., *J. pr.* [2] 14, 371). — $2C_{19}H_{22}ON_2+H_2S_2O_3+2H_2O$. Prismen (H., *A.* 135, 341). 1 Tl. löst sich bei 10° in 221 Tln. Wasser. — $C_{19}H_{22}ON_2+H_2SeO_4+5H_2O$. Krystalle. Monoklin (sphenoidisch) (W., *A. ch.* [7] 1, 65; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 927). $[\alpha]_D$: —104,4° (Wasser). — $2C_{19}H_{22}ON_2+H_2SeO_4+HI+4I+H_2O$. Rotbraune, glänzende Nadeln (aus Alkohol) (J., *J. pr.* [2]

15, 70). — $12C_{19}H_{22}ON_2 + 9H_2SeO_4 + 8HI + 24I + 8H_2O$. Goldgrüne Blättchen mit messinggelbem Glanz (J., *J. pr.* [2] 15, 69). — $2C_{19}H_{22}ON_2 + H_2CrO_4$. Gelblicher Niederschlag (HILLE, *Ar.* 241, 86). 1 Tl. löst sich bei 15° in 250 Tln. Wasser (DE VRIJ, *Fr.* 27, 112; vgl. HI.). — $C_{19}H_{22}ON_2 + HNO_3 + H_2O$. Prismen (aus Alkohol), Nadeln (aus Wasser) (SCHUSTER, *M.* 14, 581; HESSE, *A.* 135, 337). 1 Tl. löst sich bei 10° in 70,5 Tln. Wasser (H.); bei 19° lösen 100 cm³ absol. Alkohol 23,1 g, 100 cm³ ca. 50 vol.-%iger Alkohol 10,7 g Salz (SCH.). $[\alpha]_D^{18,5}$: —104,4° (Wasser; c = 1), —110,4° (Wasser; c = 0,3), —92,9° (absol. Alkohol; c = 18), —100,6° (absol. Alkohol; c = 5), —104,1° (absol. Alkohol; c = 1), —105,5° (absol. Alkohol; c = 0,3), —127,4° (50 vol.-%iger Alkohol; c = 9), —132,3° (50 vol.-%iger Alkohol; c = 5), —137,1° (50 vol.-%iger Alkohol; c = 1), —138,9° (50 vol.-%iger Alkohol; c = 0,3) (SCH.; vgl. SHINN, *C.* 1907 II, 509). — $3C_{19}H_{22}ON_2 + 2H_3PO_4 + 12H_2O$(?). Säulen (WINCKLER, *C.* 1848, 311). Schwer löslich in kaltem Wasser. — $2C_{19}H_{22}ON_2 + 2H_3PO_4 + HI + 4I$. Dunkelbraune Nadeln (J., *J. pr.* [2] 15, 72). — $2C_{19}H_{22}ON_2 + 2H_3AsO_4 + HI + 4I$. Gleicht dem vorangehenden Salz (J.).

Verbindungen von Cinchonidin mit Metallsalzen und komplexen Säuren.

$C_{19}H_{22}ON_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Gelbes Pulver. Schmilzt bei ca. 100° unter Zersetzung (HESSE, *A.* 135, 336). — $C_{19}H_{22}ON_2 + 2HCl + HgCl_2$. Schuppen (LEERS, *A.* 82, 157). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{19}H_{22}ON_2 + 2HF + TiF_4 + 2H_2O$. Nadeln (aus Alkohol) (SCHAEFFER, *Am. Soc.* 30, 1863). Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol. — $C_{19}H_{22}ON_2 + 2HCl + FeCl_3$. Gelbe Krystalle. F: 209—210° (Zers.) (SCH.). — $C_{19}H_{22}ON_2 + 2HCl + FeCl_3 + 2H_2O$. Gelbe Säulen und Tafeln (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 74, 176; SCHOLTZ, *C.* 1908 I, 1466). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (SCH.), schwer in Äther (CHR.). — $C_{19}H_{22}ON_2 + 2HBr + FeBr_3 + 2H_2O$. Bernsteingelbe Krystalle (CHR.). — Nitroprussidcinchonidin. Krystallpulver (HILLE, *Ar.* 241, 85). 1 Tl. löst sich in 482 Tln. Wasser. — $2C_{19}H_{22}ON_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbene Prismen (HESSE, *A.* 207, 310). — $C_{19}H_{22}ON_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Orangegelbe Krystalle (HESSE, *A.* 135, 335; 205, 200; SKRAUP, VORTMANN, *A.* 197, 230; vgl. a. L., *A.* 82, 157). Schwer löslich in siedendem, sehr schwer in kaltem Wasser (H.).

Salze und additionelle Verbindungen aus Cinchonidin und organischen Stoffen, die an früheren Stellen dieses Handbuchs abgehandelt sind.

Verbindung mit Benzol $C_{19}H_{22}ON_2 + C_6H_6$ (WOOD, BARRET, *J.* 1883, 1348). — Verbindungen mit Phenol: $2C_{19}H_{22}ON_2 + C_6H_6O$. *B.* Beim Auflösen äquimolekularer Mengen Cinchonidin und Phenol in Alkohol (HESSE, *A.* 181, 56; 182, 160). Prismen. Wenig beständig. Spaltet bei 130° alles Phenol ab. Wird bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol zersetzt. Die alkoh. Lösung reagiert stark alkalisch. Bei der Einw. von Schwefelsäure entsteht ein Sulfat (s. u.). — $2C_{19}H_{22}ON_2 + 3C_6H_6O$. *B.* Beim Auflösen von 1 Mol Cinchonidin und 2—3 Mol Phenol in Alkohol (HESSE, *A.* 182, 162). Krystalle. Spaltet bei 130° Phenol vollständig ab. Wird durch heißen Alkohol sowie durch verd. Säuren im Überschuß unter Abspaltung von Phenol zersetzt. — $C_{19}H_{22}ON_2 + C_6H_6O + HCl + H_2O$. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Cinchonidin-hydrochlorid und Phenol in heißem Wasser (HESSE, *A.* 181, 54). Krystalle (aus Wasser). Schmilzt im Rohr bei ca. 100°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und heißem Wasser, bei 15° löst sich 1 Tl. in 46 Tln. Wasser. $[\alpha]_D^{15}$: —83,7° (Alkohol; c = 2). — $2C_{19}H_{22}ON_2 + C_6H_6O + H_2SO_4 + 5H_2O$. *B.* Aus dem Salz $2C_{19}H_{22}ON_2 + H_2SO_4$ und Phenol in Wasser (HESSE, *A.* 181, 53). Bei der Einw. von Schwefelsäure auf die Verbindung $2C_{19}H_{22}ON_2 + C_6H_6O$ (H., *A.* 182, 160, 163). Prismen (aus Alkohol). Leicht löslich in siedendem Wasser; löst sich bei 15° in 425 Tln. Wasser (H., *A.* 181, 53). Spaltet bei der Einw. von verd. Säuren oder Basen Phenol ab; gibt mit Eisenchlorid eine gelbe Färbung (H., *A.* 181, 53). — Salz der Phenyl-p-tolyl-phosphorsäure (Bd. VI, S. 401). Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 195—196° (LUFF, KIPPING, *Soc.* 95, 2002). Löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Essigester, unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D$: —77,3° (Methanol; c = 1). — Acetat $C_{19}H_{22}ON_2 + C_2H_4O_2 + H_2O$. Nadeln (HESSE, *A.* 135, 343; SCHUSTER, *M.* 14, 582; vgl. a. LEERS, *A.* 82, 159). Gibt bei 100° Wasser und Essigsäure ab (H.; SCH.). Bei 19° lösen 100 cm³ Wasser 2,17 g, 100 cm³ absol. Alkohol 12,06 g und 100 cm³ ca. 50 vol.-%iger Alkohol 9,46 g Salz (SCH.). $[\alpha]_D^{18,5}$: —104,5° (Wasser; c = 1), —109,9° (Wasser; c = 0,3), —108,5° (absol. Alkohol; c = 9), —105,7° (absol. Alkohol; c = 1), —102,1° (absol. Alkohol; c = 0,3), —130,8° (50 vol.-%iger Alkohol; c = 9), —137,0° (50 vol.-%iger Alkohol; c = 1), —137,6° (50 vol.-%iger Alkohol; c = 0,3) (SCH.). — Benzoat $C_{19}H_{22}ON_2 + C_7H_6O_2$. Prismen (HESSE, *A.* 135, 337). Löst sich bei 10° in 340 Tln. Wasser. — Salz des linksdrehenden Zimtsäuredibromids $C_{19}H_{22}ON_2 + C_9H_8O_2Br_2$. Nadeln. F: 120° (HIRSCH, *B.* 27, 888). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. — Salz des Allozimtsäuredibromids $C_{19}H_{22}ON_2 + C_9H_8O_2Br_2$. Nadeln (LIEBERMANN, *B.* 27, 2043). — Oxalate: $2C_{19}H_{22}ON_2 + C_2H_2O_4 + 6H_2O$. Asbestartige Prismen (HESSE, *A.* 135,

341; vgl. a. LEERS, *A.* **82**, 160). Löst sich bei 10° in 252 Tln. Wasser (H., *A.* **135**, 342). Drehungsvermögen in Chloroform: H., *A.* **176**, 222. — $2C_{19}H_{22}ON_2 + C_2H_2O_4$. Prismen (H., *A.* **135**, 342). — $2C_{19}H_{22}ON_2 + C_2H_2O_4 + 2HI + 4I$. Rotbraune Nadeln (aus Alkohol) (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **15**, 76). — Succinat $2C_{19}H_{22}ON_2 + C_4H_6O_4 + 2H_2O$. Prismen (H., *A.* **135**, 342). Löst sich bei 10° in 583 Tln. Wasser. — Salz des Bernsteinsäure-monoisobornylesters $C_{19}H_{22}ON_2 + C_{14}H_{22}O_4$. Nadeln (aus Alkohol). F: 107° (BECKMANN, *B.* **42**, 490). — Salz der linksdrehenden trans-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) $C_{19}H_{22}ON_2 + C_5H_6O_4 + 2H_2O$. Krystalle (BUCHNER, v. D. HEIDE, *B.* **38**, 3117). — Salz der dl-Camphersäure $C_{19}H_{22}ON_2 + C_{10}H_{16}O_4$. Blättchen. F: 196—198° (BE., *B.* **42**, 488). — Salz des sauren Phthalsäureesters des linksdrehenden Methyl-n-hexyl-carbinols (Bd. IX, S. 798). Nadeln (aus wäßr. Aceton). Schmilzt unscharf zwischen 112° und 116° (PICKARD, KENYON, *Soc.* **91**, 2060). $[\alpha]_D$: —68° (Alkohol; c = 5). — Salz der linksdrehenden Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.1.2)·$C_{19}H_{22}ON_2 + C_6H_6O_6$. Krystalle (BU., v. D. H., *B.* **38**, 3118). — Salicylat $C_{19}H_{22}ON_2 + C_7H_6O_3$. Nadeln (HESSE, *A.* **205**, 203). Löst sich bei 18° in 766 Tln. Wasser. — Salz der d-Mandelsäure. Nadeln. F: 185° bis 186° (Zers.) (MCKENZIE, *Soc.* **75**, 967). 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 0,89 Tle., 100 Tle. Alkohol lösen bei 19° 5,4 Tle. — Salz der l-Mandelsäure. Nadeln. F: 189—190° (Zers.) (MCK.). 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 1,22, 100 Tle. Alkohol bei 19° 8,6 Tle. Salz. — Salze der d-Weinsäure: $2C_{19}H_{22}ON_2 + C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Prismen (aus Wasser) (HESSE, *A.* **135**, 337; **147**, 242; vgl. a. LEERS, *A.* **82**, 160). 1 Tl. löst sich bei 10° in 1265 Tln. Wasser, schwer löslich in siedendem Wasser, unlöslich in Seignettesalz-Lösung (H., *A.* **135**, 337). — $C_{19}H_{22}ON_2 + 2C_4H_6O_6 + 3H_2O$. Prismen (H., *A.* **147**, 241). Wird durch kaltes Wasser allmählich, durch siedendes Wasser sofort unter Abscheidung des vorangehenden Salzes zersetzt. — $2C_{19}H_{22}ON_2 + C_4H_6O_6 + HI + 2I$. Rotbraune Prismen (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **15**, 77). — Salz der linksdrehenden Chinasäure $C_{19}H_{22}ON_2 + C_7H_{12}O_6$. Nadeln; löst sich bei 15° in 93,6 Tln. Wasser und 3,7 Tln. Alkohol (H., *A.* **205**, 202; vgl. a. LEERS, *A.* **82**, 161). Über ein krystallwasserhaltiges Salz, das bei 216° unter Zersetzung schmilzt und leicht löslich in Wasser und Alkohol ist, vgl. ECHTERMEIER, *Ar.* **244**, 40.

Salz der Benzolthiosulfonsäure $C_{19}H_{22}ON_2 + C_6H_6O_2S_2$. Krystallmasse (aus Alkohol) (TROEGER, LINDE, *Ar.* **239**, 134; HILLE, *Ar.* **241**, 90). Bei 18—20° löst sich 1 Tl. in 296 Tln. Wasser (H.). — Salz der p-Toluolthiosulfonsäure $C_{19}H_{22}ON_2 + C_7H_8O_2S_2$. Krystallmasse (aus Alkohol) (T., L.). — Salz der sek.-Butyl-benzol-eso-sulfonsäure (Bd. XI, S. 137) $C_{19}H_{22}ON_2 + C_{10}H_{14}O_3S$. Nadeln. F: 205° (KLAGES, *B.* **39**, 2134). $[\alpha]_D^{20}$: —7,3° (Methanol; c = 1). — Salz der α-Naphthalinthiosulfonsäure $C_{19}H_{22}ON_2 + C_{10}H_8O_2S_2$. Nadeln (aus Alkohol) (T., L.). — Salz der β-Naphthalinthiosulfonsäure $C_{19}H_{22}ON_2 + C_{10}H_8O_2S_2$. Nadeln (aus Alkohol) (T., L.). — Salz des Phosphorsäure-monoanilids-mono-p-toluidids (Bd. XII, S. 986). Krystalle (aus wäßr. Methanol). F: 203° (LUFF, KIPPING, *Soc.* **95**, 1999). Wird leicht hydrolytisch gespalten.

Salze des Methyl-äthyl-propyl-[4-sulfo-benzyl]-monosilans (Bd. XVI, S. 904): Neutrales Salz. Prismen oder Nadeln (aus wäßr. Methanol). F: 194—195° (KIPPING, *Soc.* **91**, 743). Sehr leicht löslich in Methanol, leicht in Chloroform und heißem Essigester, unlöslich in Wasser und Petroläther. $[\alpha]_D$: —71,9° (Methanol; c = 2). — Saures Salz. *B.* Durch Behandeln des neutralen Salzes mit methylalkoholischer Salzsäure (K.). Nadeln (aus wäßr. Methanol oder wäßr. Aceton). F: 220—222° (Zers.). Leicht löslich in verd. Methanol, wäßr. Aceton und heißem Essigester, unlöslich in Wasser. $[\alpha]_D$: —50,3° (Methanol; c = 2). — Salze des Äthyl-dipropyl-[4-sulfo-benzyl]-monosilans (Bd. XVI, S. 904): Neutrales Salz. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 191—192° (MARSDEN, KIPPING, *Soc.* **93**, 206). Unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in Äther und Essigester, leicht in den meisten übrigen organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D$: —69,3° (Methanol; c = 2). — Saures Salz. Nadeln (aus wäßr. Aceton). Schmilzt bei 222—224° unter Zersetzung (M., K.). — Salze des Äthyl-propyl-isobutyl-[4-sulfo-benzyl]-monosilans (Bd. XVI, S. 904): Neutrales Salz. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 184° (K., DAVIES, *Soc.* **95**, 75). Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, löslich in Aceton, Essigester, Benzol und Äther, sehr schwer löslich in heißem Wasser. $[\alpha]_D$: —69,4° (Methanol; c = 2). — Saures Salz. Tafeln (aus verd. Alkohol). Beginnt bei ca. 210° sich zu zersetzen; schmilzt bei 218° (K., D.). Sehr leicht löslich in Chloroform, löslich in feuchtem Aceton und Essigester, unlöslich in Petroläther, Benzol und Äther. $[\alpha]_D$: —45,8° (Methanol; c = 3). — Salze des Bis-[äthyl-propyl-(4-sulfo-benzyl)-silicyl]-äthers (Bd. XVI, S. 907): K., *Soc.* **91**, 232; **93**, 459, 471. Bezüglich des auffallenden optischen Verhaltens der Salze vgl. K., *Soc.* **93**, 457. Neutrales Salz der inakt. Form. Krystallisiert aus wasserfreien Lösungsmitteln; scheidet sich aus Aceton, das Spuren von Wasser enthält, als Pulver ab, welches sich an der Luft in Nadeln umwandelt und schließlich unter Absorption von Feuchtigkeit zerfließt. F: 148—150°. Leicht löslich in Chloroform, fast unlöslich in wasserfreiem Aceton.

$[\alpha]_D$: —73,2° (Methanol; c = 1). — **Saures Salz der inakt. Form.** Körniges Pulver (aus absol. Methanol + Aceton). Zersetzt sich gegen 220°. — **Neutrales Salz der rechtsdrehenden Form.** Prismen (aus wasserfreiem Aceton + Methanol). F: 154—156°. $[\alpha]_D$: —71,5° (Methanol; c = 3). — **Saures Salz der rechtsdrehenden Form.** Krystallpulver (aus wasserfreiem Aceton + Methanol). Zersetzt sich bei 222—224°. — **Neutrales Salz der linksdrehenden Form.** Prismen (aus wasserfreiem Aceton + Methanol). F: 149—150°. $[\alpha]_D$: —71,6° (Methanol; c = 3). — **Saures Salz der linksdrehenden Form.** Krystallpulver (aus wasserfreiem Aceton + Methanol). Zersetzt sich bei 225—227°. — **Salze des Bis-[äthyl-isobutyl-(4-sulfo-benzyl)-silicyl]-äthers** (Bd. XVI, S. 908): LUFF, KIPPING, *Soc.* **93**, 2015, 2097. — **Neutrales Salz der inakt. Form.** Krystalle (aus Aceton + Methanol). F: 177°. Unlöslich in Wasser und trocknem Aceton, löslich in Methanol und feuchtem Aceton. $[\alpha]_D$: —69,3° (Methanol; c = 2). — **Saures Salz der inakt. Form.** Krystalle (aus Aceton + Methanol). F: 225—229°. Löslich in feuchtem Aceton. — **Neutrales Salz der rechtsdrehenden Form.** Krystallpulver (aus Aceton + Methanol). F: 171° bis 173°. $[\alpha]_D$: —68,5° (Methanol; c = 1). — **Saures Salz der rechtsdrehenden Form.** Krystallpulver (aus Methanol + Aceton). F: 232—234°. — **Neutrales Salz der linksdrehenden Form.** Krystallpulver (aus Aceton + Methanol). F: 181—183°. $[\alpha]_D$: —69,3° (Methanol; c = 1). — **Saures Salz der linksdrehenden Form.** Krystallpulver (aus Methanol + Aceton). F: 229—231°.

Salz der Piperonylsäure (Bd. XIX, S. 269) $C_{19}H_{22}ON_2 + C_8H_6O_4$. Nadeln (HESSE, *A.* **243**, 146). Leicht löslich in Chloroform, schwer in kaltem Wasser.

Apocinchonidin und β-Cinchonidin von Hesse $C_{19}H_{22}ON_2$ nebenstehender Formel, s. S. 419.

$CH_3 \cdot CH:C—CH—CH_2$ | CH_2 | CH_2 | $H_2C—N——CH \cdot CH(OH) \cdot C_9H_6N$

β-Cinchonidin von Neumann und γ-Cinchonidin s. bei Hydrojodcinchonidin, S. 412.

Isocinchonidin s. bei Apocinchonidin, S. 419.

Funktionelle Derivate des Cinchonidins.

O-Acetyl-cinchonidin $C_{21}H_{24}O_2N_2 = NC_7H_{11}(CH:CH_2) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_9H_6N$. *B.* Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf Cinchonidin bei 60—80° (HESSE, *A.* **205**, 316, 319). — Amorph. F: 42° (unkorr.). Schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther und Chloroform. $[\alpha]_D^{15}$: —38,4° (97 vol.-%iger Alkohol; c = 2), —66,6° (1 Mol Base + 1 Mol HCl in Wasser; c = 2), —81,3° (1 Mol Base + 3 Mol HCl in Wasser; c = 2). — $C_{21}H_{24}O_2N_2 + 2HCl + 2AuCl_3 + H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag. — $C_{21}H_{24}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangerote Warzen.

O-Carbäthoxy-cinchonidin, Cinchonidin-O-carbonsäureäthylester $C_{22}H_{26}O_3N_2 = NC_7H_{11}(CH:CH_2) \cdot CH(O \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_9H_6N$. *B.* Beim Behandeln von Cinchonidin mit Chlorameisensäureäthylester in Benzol oder in alkoh. Natronlauge (ZIMMER & Co., D. R. P. 91370; *Frdl.* **4**, 1243). Beim Erhitzen von Cinchonidin-monohydrochlorid ($C_{19}H_{22}ON_2 + HCl + H_2O$) mit Chlorameisensäureäthylester in Benzol bei Gegenwart von Pyridin (ZIMMER & Co., D. R. P. 123748; *C.* **1901** II, 796; *Frdl.* **6**, 1127). — Krystalle. F: 85° (Z. & Co., D. R. P. 91370). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und in Säuren (Z. & Co., D. R. P. 91370).

Cinchonidin-O-carbonsäurephenylester $C_{26}H_{26}O_3N_2 = NC_7H_{11}(CH:CH_2) \cdot CH(O \cdot CO_2 \cdot C_6H_5) \cdot C_9H_6N$. *B.* Beim Erhitzen von Cinchonidin mit Diphenylcarbonat auf 120—130° (ZIMMER & Co., D. R. P. 117095; *C.* **1901** I, 236; *Frdl.* **6**, 1129). — Krystalle. F: 69°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Wasser und Ligroin.

O.O-Carbonyl-di-cinchonidin $C_{39}H_{42}O_3N_4 = [NC_7H_{11}(CH:CH_2) \cdot CH(C_9H_6N) \cdot O]_2CO$. *B.* Bei der Einw. von 1 Mol Phosgen auf 4 Mol Cinchonidin in Chloroform (ZIMMER & Co., D. R. P. 105666; *C.* **1900** I, 319; *Frdl.* **5**, 774). — F: 117°. Geschmacklos. Schwer löslich in Äther, leicht in Chloroform, Benzol und Alkohol.

O-Chlorformyl-cinchonidin, Cinchonidin-O-carbonsäurechlorid $C_{20}H_{21}O_2N_2Cl = NC_7H_{11}(CH:CH_2) \cdot CH(O \cdot COCl) \cdot C_9H_6N$. *B.* Beim Einleiten von Phosgen in die Lösung von Cinchonidin in Benzol (ZIMMER & Co., D. R. P. 93698; *Frdl.* **4**, 1241) oder von wasserfreiem Cinchonidin-monohydrochlorid in Chloroform (Z. & Co., D. R. P. 118122; *C.* **1901** I, 600; *Frdl.* **6**, 1125). — Nadeln. Geschmacklos. F: 191°. Sehr schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in heißem Alkohol und Chloroform; löslich in Säuren.

O-Salicoyl-cinchonidin $C_{26}H_{26}O_3N_2 = NC_7H_{11}(CH:CH_2) \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH) \cdot C_9H_6N$. *B.* Durch Behandeln von Cinchonidin mit Salicylsäurechlorid in Chloroform oder mit Disalicylid (Bd. XIX, S. 171) in Chloroform im Autoklaven bei 150° (BAYER & Co., D. R. P. 137207; *C.* **1903** I, 110; *Frdl.* **7**, 696). — Weißes Pulver. Geschmacklos. F: 65—70°.

Cinchonidinschwefelsäure $C_{19}H_{22}O_4N_2S = NC_7H_{11}(CH:CH_2) \cdot CH(O \cdot SO_3H) \cdot C_9H_6N$. Zur Formulierung vgl. GIEMSA, OESTERLIN, *B.* **64** [1931], 57. — *B.* Beim Behandeln von Cinchonidintetrasulfat ($C_{19}H_{22}ON_2 + 2H_2SO_4$) mit Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur (HESSE, *A.* **267**, 141, 142). — Nadeln mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). F (wasserfrei): 225° (H.). Schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (H.). $[\alpha]_D^{15}$: —140° (1 Mol Base + 3 Mol HCl in Wasser; c = 2) (H.). — $2C_{19}H_{22}O_4N_2S + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Orangefarbene Nadeln (H.).

Cinchonidin-Chld-hydroxymethylat $C_{20}H_{26}O_2N_2 = (HO)(CH_3)NC_7H_{11}(CH:CH_2) \cdot CH(OH) \cdot C_9H_6N$. *B.* Das Jodid entsteht bei der Einw. von Methyljodid auf Cinchonidin (STAHLSCHMIDT, *A.* **90**, 221) in Alkohol (CLAUS, BOCK, *B.* **13**, 2192). —Beim Behandeln des Jodids mit Kalilauge (CL., B.) oder Kochen mit Essigsäure bei Gegenwart von Natriumacetat (RABE, BRAASCH, *A.* **365**, 372) entsteht N-Methyl-cinchotoxin (Syst. No. 3571). — Chlorid $C_{20}H_{25}ON_2 \cdot Cl + H_2O$. Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F (wasserfrei): 158° (unkorr.) (CL., B.). — Jodid $C_{20}H_{25}ON_2 \cdot I$. Farblose Nadeln (aus Wasser und Alkohol). F: 245—255° (Zers.) (CL., DANNENBAUM, *B.* **13**, 2188), 262° (Zers.) (R., BR.). — $C_{20}H_{25}ON_2 \cdot I + HI + H_2O$. Blaßgelbe Prismen (aus Wasser). Monoklin sphenoidisch (FOCK, *J.* **1882**, 1109; *A.* **269**, 255; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 923). Wird bei 105° wasserfrei; F: 240—242° (Zers.) (CL., *A.* **269**, 255).

Cinchonidin-bis-hydroxymethylat $C_{21}H_{30}O_3N_2 = (HO)(CH_3)NC_7H_{11}(CH:CH_2) \cdot CH(OH) \cdot C_9H_6N(CH_3) \cdot OH$. — Dijodid $C_{21}H_{28}ON_2I_2$. *B.* Beim Erhitzen von Cinchonidin-Chld-jodmethylat mit Methyljodid im Rohr (CLAUS, BOCK, *B.* **13**, 2192) auf 120—150° (CL., *A.* **269**, 254). Krystallisiert aus absol. Alkohol in bernsteingelben, wasserfreien Prismen (CL., B.), aus Wasser oder verd. Alkohol in rötlichen Prismen mit 2 H_2O (CL.). Rhombisch bisphenoidisch (FOCK, *J.* **1882**, 1109; *A.* **269**, 256; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 925). Schwer löslich in absol. Alkohol und Äther (CL., B.).

Cinchonidin-Chld-hydroxyäthylat $C_{21}H_{28}O_2N_2 = (HO)(C_2H_5)NC_7H_{11}(CH:CH_2) \cdot CH(OH) \cdot C_9H_6N$. *B.* Das Bromid bezw. Jodid entstehen beim Stehenlassen oder rascher beim Erhitzen von Cinchonidin mit Äthylbromid bezw. Äthyljodid in Alkohol (HOWARD, *Soc.* **26**, 1180; CLAUS, *B.* **11**, 1821; CL., WELLER, *B.* **14**, 1922). — Bei der Oxydation des Bromids mit Chromsäure entsteht Cinchoninsäure (CL., W.). Beim Kochen des Jodids mit Kalilauge erhält man N-Äthyl-cinchotoxin (CL., *B.* **11**, 1822; CL., DANNENBAUM, *B.* **13**, 2189). — Chlorid $C_{21}H_{27}ON_2 \cdot Cl + 3H_2O$. $[\alpha]_D$: —97° (Wasser; c = 1,6) (Ho.). — Bromid $C_{21}H_{27}ON_2 \cdot Br + H_2O$. Farblose Würfel (aus Wasser). Bräunt sich bei 230° und schmilzt bei ca. 250° unter Zersetzung (CL., W., *B.* **14**, 1922 Anm.). $[\alpha]_D$: —97° (Wasser; c = 1) (Ho.). — Jodid $C_{21}H_{27}ON_2 \cdot I$. Farblose Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 249—261° (Zers.) (CL., D.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Äther (CL., *B.* **11**, 1821). $[\alpha]_D$: —83° (90%iger Alkohol; c = 2) (Ho.). — $C_{21}H_{27}ON_2 \cdot I + 2I$. *B.* Bei der Einw. von Jod-Lösung auf die wäßr. Lösung von Cinchonidin-Chld-jodäthylat (CL., *B.* **11**, 1821). Rotbrauner Niederschlag. — $C_{21}H_{27}ON_2 \cdot I + HI + H_2O$. *B.* Aus Cinchonidin-Chld-jodäthylat in verd. Salzsäure und Kaliumjodid (SKRAUP, KONEK v. NORWALL, *M.* **15**, 46). Neben Cinchonidin-bis-jodäthylat bei der Einw. von Alkyljodid auf Cinchonidin-Chld-jodäthylat in Alkohol (CL., *A.* **269**, 257). Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Monoklin sphenoidisch (MIERS, *A.* **269**, 257; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 924). Wird bei 170° dunkelrot und schmilzt bei 225° unter Zersetzung (CL., *A.* **269**, 257); färbt sich bei 100—130° orangegelb und schmilzt bei 231° unter Zersetzung (SK., K. v. N.). Ziemlich schwer löslich in absol. Alkohol, leicht in Wasser und wäßr. Alkohol (CL., *A.* **269**, 257). Liefert bei der Einw. von Ammoniak wieder Cinchonidin-Chld-jodäthylat (SK., K. v. N.). — Cyanid $C_{21}H_{27}ON_2 \cdot CN$. Zerfließliche Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 140° (CL., MERCK, *B.* **16**, 2746). Leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in absol. Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform (CL., M.). — $C_{21}H_{27}ON_2 \cdot Cl + HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Verliert bei 105° 1 H_2O, das zweite bei 150° (CL., *B.* **11**, 1821).

Cinchonidin-Ch-hydroxyäthylat $C_{21}H_{28}O_2N_2 = NC_7H_{11}(CH:CH_2) \cdot CH(OH) \cdot C_9H_6N(C_2H_5) \cdot OH$. — Jodid $C_{21}H_{27}ON_2 \cdot I$. *B.* Man erhitzt Cinchonidin-monohydrojodid mit Äthyljodid in Alkohol im Rohr und zerlegt das entstandene jodwasserstoffsaure Salz mit Ammoniak (SKRAUP, KONEK v. NORWALL, *M.* **15**, 44). Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 175° (Zers.). Leicht löslich in verd. Alkohol, schwer in Wasser und in Alkohol. — $C_{21}H_{27}ON_2 \cdot I + HI$. Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 243°.

Cinchonidin-Ch-hydroxymethylat-Chld-hydroxyäthylat $C_{22}H_{32}O_3N_2 = (HO)(C_2H_5)NC_7H_{11}(CH:CH_2) \cdot CH(OH) \cdot C_9H_6N(CH_3) \cdot OH$. — Dijodid $C_{22}H_{30}ON_2I_2$. *B.* Beim Erhitzen von Cinchonidin-Chld-jodäthylat mit Methyljodid im Rohr auf 120—150° (CLAUS, *A.* **269**, 254, 258). Gelbe Tafeln (aus Wasser oder Alkohol). Monoklin sphenoidisch (FOCK, *J.* **1882**, 1109; *A.* **269**, 258; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 925). F: 255° (Zers.) (CL.).

Cinchonidin-Chld-hydroxymethylat-Ch-hydroxyäthylat $C_{22}H_{32}O_3N_2$ = $(HO)(CH_3)NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_6N(C_2H_5)\cdot OH$. — Dijodid $C_{22}H_{30}ON_2I_2 + 2H_2O$. *B.* Beim Erhitzen von Cinchonidin-Chld-jodmethylat mit Äthyljodid im Rohr auf 120—150° (CLAUS, *A.* **269**, 254, 256). Rotgelbe Krystalle (aus Wasser oder Alkohol). Rhombisch bisphenoidisch (FOCK, *J.* **1882**, 1109; *A.* **269**, 256; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 926). F: 243—245° (Zers.) (CL.).

Cinchonidin-bis-hydroxyäthylat $C_{23}H_{34}O_3N_2$ = $(HO)(C_2H_5)NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_6N(C_2H_5)\cdot OH$. — Dijodid $C_{23}H_{32}ON_2I_2$. *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Äthyljodid auf Cinchonidin im Rohr (CLAUS, *B.* **11**, 1824). Beim Erhitzen von Cinchonidin-Chld-jodäthylat mit Äthyljodid im Rohr auf 100° oder von Cinchonidin-Ch-jodäthylat mit Äthyljodid in Alkohol im Rohr auf 100° (SKRAUP, KONEK v. NORWALL, *M.* **15**, 45, 46). Krystallisiert aus im Vakuum bei 8—10° verdunstender Lösung in rotgelben Prismen mit $2H_2O$ und in gelben, wasserfreien Tafeln; letztere erhält man allein aus alkoholischer, wenig Wasser enthaltender Lösung (CL., *A.* **269**, 259). Beide Formen krystallisieren rhombisch bisphenoidisch (FOCK, *J.* **1882**, 1109; *A.* **269**, 259; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 926, 927). F: 255° (Zers.) (CL., *B.* **11**, 1824; SK., K. v. N.). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther (CL., *B.* **11**, 1824).

Cinchonidin-Chld-hydroxybenzylat $C_{26}H_{30}O_2N_2$ = $(HO)(C_6H_5\cdot CH_2)NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_6N$. — Chlorid $C_{26}H_{29}ON_2\cdot Cl + H_2O$. *B.* Aus Cinchonidin und Benzylchlorid beim Kochen in Alkohol oder besser beim Stehenlassen in wenig absolutem Alkohol in verschlossenem Gefäß (CLAUS, *A.* **269**, 250). Farblose Oktaeder (aus Wasser). F: 198° (Aufblähen). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und Alkohol. Geht bei der Oxydation in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat in eine Verbindung $C_{25}H_{26}O_5N_2$ (s. u.) über. Liefert beim Kochen mit Kalilauge N-Benzyl-cinchotoxin (Syst. No. 3571). — $C_{26}H_{29}ON_2\cdot Cl + HCl + HgCl_2$. Nadeln (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem Alkohol. — $C_{26}H_{29}ON_2\cdot Cl + HCl + PtCl_4 + H_2O$. Gelbes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol; löslich in konz. Salzsäure.

Verbindung $C_{25}H_{26}O_5N_2$, „Benzyldioxycinchotenidin". *B.* Bei der Oxydation von Cinchonidin-Chld-chlorbenzylat in verd. Schwefelsäure mit Kaliumpermanganat unter Eiskühlung (CLAUS, *A.* **269**, 247). — Nadeln. F: 248°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, leicht in heißem Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform. — $C_{25}H_{26}O_5N_2 + 2HCl + HgCl_2$. Nadeln (aus Alkohol). — $C_{25}H_{26}O_5N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

Substitutionsprodukte des Cinchonidins.

Bromcinchonidin $C_{19}H_{21}ON_2Br$ = $NC_7H_{11}(C_2H_2Br)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_6N$. *B.* Bei kurzem Kochen von α- oder β-Cinchonidindibromid (S. 411, 412) mit alkoh. Kalilauge (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] **69**, 199; **71**, 5). — Sechsseitige Blätter (aus verd. Alkohol). F: 219° (Zers.) (CH., *J. pr.* [2] **71**, 5). In 100 g 96%igem Alkohol lösen sich bei 15° 0,68 g (CH., *J. pr.* [2] **71**, 6). Fast unlöslich in Wasser und Äther (CH., *J. pr.* [2] **69**, 201). $[\alpha]_D^{17}$: —110,3° (2 Vol. Chloroform + 1 Vol. 96%-iger Alkohol; c = 2) (CH., *J. pr.* [2] **71**, 5). — $C_{19}H_{21}ON_2Br + 2HBr + 2H_2O$. Blätter. — Oxalat $2C_{19}H_{21}ON_2Br + C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol (CH., *J. pr.* [2] **69**, 202).

Dibromcinchonidin $C_{19}H_{20}ON_2Br_2$ = $NC_7H_{11}(CBr:CHBr):CH(OH)\cdot C_9H_6N$. *B.* Man läßt auf eine auf 50—60° erwärmte Lösung von Dehydrocinchonidin (S. 448) in Eisessig + Bromwasserstoffsäure Brom einwirken und behandelt das entstandene Perbromid mit schwefliger Säure (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] **69**, 207, 209). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol + Chloroform). F: 186°.— $C_{19}H_{20}ON_2Br_2 + 2HBr + 2Br$. Gelbe, luftbeständige Krystalle. Sehr schwer löslich in heißem Eisessig, unlöslich in Äther.

7. β-[5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-β-[chinolyl-(4)]-äthylalkohol, Methyloldesoxycinchonin $C_{20}H_{24}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

$CH_2:CH\cdot HC$—CH—CH_2 | CH_2 | CH_2 | H_2C—N——$CH\cdot CH(CH_2\cdot OH)\cdot C_9H_6N$

B. Beim Erhitzen von Desoxycinchonin (Syst. No. 3487) mit konz. Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 100° (KOENIGS, *B.* **32**, 3611). — Amorph. Schwer löslich in Ligroin und Wasser. — $C_{20}H_{24}ON_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Krystallinische Masse (aus Salzsäure). Färbt sich von 210° an dunkel und wird bei 268° fast schwarz, ohne zu schmelzen.

11. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}ON_2$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{15}H_{12}ON_2$.

1. *5(bezw. 3)-Phenyl-3(bezw. 5)-[4-oxy-phenyl]-pyrazol* $C_{15}H_{12}ON_2$ =
$HC\!-\!\!-\!\!-C\cdot C_6H_4\cdot OH$ / $C_6H_5\cdot C\cdot NH\cdot N$ bezw. $HC\!=\!=C\cdot C_6H_4\cdot OH$ / $C_6H_5\cdot C:N\cdot NH$

5-Phenyl-3-[4-methoxy-phenyl]-pyrazol $C_{16}H_{14}ON_2$ = $HC\!-\!\!-\!\!-C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$ / $C_6H_5\cdot C\cdot NH\cdot N$ bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erwärmen von Phenyl-anisoyl-acetylen mit schwefelsaurem Hydrazin und Natriumacetat in Alkohol auf 60° (MOUREU, BRACHIN, *C. r.* **136**, 1264; *Bl.* [3] **31**, 174). — Nadeln (aus Methanol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 163°.

2. *2-Oxy-4.5-diphenyl-imidazol* $C_{15}H_{12}ON_2$ = $C_6H_5\cdot C\!-\!\!-N$ / $C_6H_5\cdot C\cdot NH$ $\rangle C\cdot OH$ ist desmotrop mit 4.5-Diphenyl-imidazolon-(2), Syst. No. 3572.

2-Methylmercapto-4.5-diphenyl-imidazol $C_{16}H_{14}N_2S$ = $C_6H_5\cdot C\!-\!\!-N$ / $C_6H_5\cdot C\cdot NH$ $\rangle C\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 2-Mercapto-4.5-diphenyl-imidazols (Syst. No. 3572) und Methyljodid in Methanol (ANSCHÜTZ, SCHWICKERATH, *A.* **284**, 13). Das jodwasserstoffsaure Salz entsteht bei gelindem Erwärmen von 2-Mercapto-4.5-diphenyl-imidazol mit Methyljodid in Methanol auf dem Wasserbad; es liefert beim Kochen mit Wasser oder beim Behandeln mit Natronlauge die freie Base (A., SCH.). — Nädelchen (aus verd. Alkohol). F: 233—234°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther und Chloroform, fast unlöslich in Wasser. — $C_{16}H_{14}N_2S + HI + CH_3\cdot OH$. Rhombische (?) (MILCH, *A.* **284**, 14) Krystalle (aus Methanol), die bei 100° methanolfrei sind. F: 201—202° (Zers.).

2-Äthylmercapto-4.5-diphenyl-imidazol $C_{17}H_{16}N_2S$ = $C_6H_5\cdot C\!-\!\!-N$ / $C_6H_5\cdot C\cdot NH$ $\rangle C\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Aus 2-Mercapto-4.5-diphenyl-imidazol und Äthyljodid (ANSCHÜTZ, SCHWICKERATH, *A.* **284**, 15). — Nadeln (aus 90%igem Alkohol). F: 181—182°.

Bis-[4.5-diphenyl-imidazyl-(2)]-disulfid $C_{30}H_{22}N_4S_2$ = $\left[C_6H_5\cdot C\!-\!\!-N / C_6H_5\cdot C\cdot NH \rangle C\cdot S-\right]_2$. *B.* Aus 2-Mercapto-4.5-diphenyl-imidazol (Syst. No. 3572) durch Einw. von Jod auf das Natriumsalz in Alkohol oder durch vorsichtige Oxydation mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (ANSCHÜTZ, SCHWICKERATH, *A.* **284**, 16). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 300°, ohne zu schmelzen.

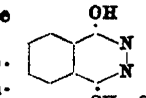
1-Äthyl-2-methylmercapto-4.5-diphenyl-imidazol $C_{18}H_{18}N_2S$ = $C_6H_5\cdot C\!-\!\!-\!\!-N$ / $C_6H_5\cdot C\cdot N(C_2H_5)$ $\rangle C\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Methyljodid auf 1-Äthyl-2-mercapto-4.5-diphenyl-imidazol (Syst. No. 3572) in siedender alkoholischer Kalilauge (ANSCHÜTZ, MÜLLER, *A.* **284**, 27). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 106°.

2-Methylmercapto-1.4.5-triphenyl-imidazol $C_{22}H_{18}N_2S$ = $C_6H_5\cdot C\!-\!\!-\!\!-N$ / $C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_5)$ $\rangle C\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 2-Mercapto-1.4.5-triphenyl-imidazols (Syst. No. 3572) und Methyljodid (ANSCHÜTZ, MÜLLER, *A.* **284**, 30). Das jodwasserstoffsaure Salz entsteht bei mehrtägigem Erhitzen von 2-Mercapto-1.4.5-triphenyl-imidazol mit Methyljodid in Äther auf 100° (A., M.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 177°. Sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

2-Äthylmercapto-1.4.5-triphenyl-imidazol $C_{23}H_{20}N_2S$ = $C_6H_5\cdot C\!-\!\!-\!\!-N$ / $C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_5)$ $\rangle C\cdot S\cdot C_2H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (A., M., *A.* **284**, 31). — Blättchen (aus Alkohol). F: 154—155°.

Bis-[1.4.5-triphenyl-imidazyl-(2)]-disulfid $C_{42}H_{30}N_4S_2$ = $\left[C_6H_5\cdot C\!-\!\!-\!\!-N / C_6H_5\cdot C\cdot N(C_6H_5) \rangle C\cdot S-\right]_2$. *B.* Bei der Einw. von Jod auf das Kaliumsalz des 2-Mercapto-1.4.5-triphenyl-imidazols (Syst. No. 3572) in siedendem Alkohol (ANSCHÜTZ, MÜLLER, *A.* **284**, 31). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol).

3. ***4-Oxy-1-benzyl-phthalazin*** $C_{15}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 1-Benzyl-phthalazon-(4), Syst. No. 3572.



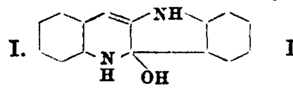
4-Äthoxy-1-benzyl-phthalazin $C_{17}H_{16}ON_2 = N_2C_6H_4(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-1-benzyl-phthalazin mit Natriumäthylat-Lösung (BROMBERG, *B.* **29**, 1435). — Krystalle (aus Alkohol). F: 84—86°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, sehr schwer in Wasser, unlöslich in Ligroin. Schwer löslich in Salzsäure.

4-Phenoxy-1-benzyl-phthalazin $C_{21}H_{16}ON_2 = N_2C_6H_4(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot O \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Chlor-1-benzyl-phthalazin mit Natriumphenolat auf dem Wasserbad (BROMBERG, *B.* **29**, 1436). — Würfel (aus Essigester). F: 155°.

4. ***4-Oxy-2-benzyl-chinazolin*** $C_{15}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2-Benzyl-chinazolon-(4), Syst. No. 3572.

5. ***2-Oxy-1.2-dihydro-[indolo-3'.2':2.3-chinolin]***[1] $C_{15}H_{12}ON_2$, Formel I.

1-Methyl-2-oxy-1.2-dihydro-[indolo-3'.2':2.3-chinolin], Methylchindolanol $C_{16}H_{14}ON_2$, Formel II. Vgl. Chindolinhydroxymethylat, S. 268.





2. Oxy-Verbindungen $C_{19}H_{20}ON_2$.

1. ***[5-Acetylenyl-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol*** $C_{19}H_{20}ON_2$, Formel III.

a) [5-Acetylenyl-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol vom Schmelzpunkt 202—203°, Dehydrocinchonin $C_{19}H_{20}ON_2$, Formel III. *B.* Bei längerem Kochen von α-Cinchonindibromid (S. 408) mit alkoh. Kalilauge (COMSTOCK, KOENIGS, *B.* **17**, 1996; **19**, 2856; CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] **63**, 348; vgl. STRECKER, *A.* **123**, 380). Entsteht in analoger Weise aus β-Cinchonindibromid (S. 409) (Co., K., *B.* **20**, 2516). — Nadeln (aus Alkohol). F: 202—203° (Co., K., *B.* **17**, 1996; **19**, 2856; **20**, 2516; CH., *J. pr.* [2] **63**, 348). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt (Co., K., *B.* **17**, 1996; **19**, 2856). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, löslich in Äther und heißem Benzol, fast unlöslich in Ligroin und Wasser (Co., K., *B.* **19**, 2856). — Liefert beim Behandeln mit Permanganat in eiskalter schwefelsaurer Lösung Cinchotenin (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3690) (K., *B.* **28**, 1988). Beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid bildet sich Dehydrocinchoninchlorid (S. 265) (Co., K., *B.* **19**, 2857). Gibt bei 8-tägigem Aufbewahren mit bei —17° gesättigter Bromwasserstoffsäure Bromcinchonin (S. 437) (Co., K., *B.* **20**, 2511, 2524; vgl. CH., *J. pr.* [2] **68**, 426, 434). Bei der Einw. von Brom in Chloroform und Alkohol entsteht Dibromcinchonin (S. 437) (Co., K., *B.* **25**, 1544; vgl. CH., *J. pr.* [2] **68**, 426). — $C_{19}H_{20}ON_2 + HBr$ (bei 130—140°). Prismen (aus Wasser) (Co., K., *B.* **19**, 2856).

b) [5-Acetylenyl-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol vom Schmelzpunkt 194°, Dehydrocinchonidin $C_{19}H_{20}ON_2$, Formel III (s. o.). *B.* Aus α- oder aus β-Cinchonidindibromid (S. 411, 412) bei längerem Kochen mit alkoh. Kalilauge (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] **69**, 205; **71**, 5). — Krystalle (aus Alkohol). F: 194°; sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt (CH., *J. pr.* [2] **69**, 206). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Äther (CH., *J. pr.* [2] **69**, 205, 206). — Liefert bei der Einw. von Brom in Eisessig-Bromwasserstoff und nachfolgendem Behandeln des Reaktionsprodukts mit schwefliger Säure Dibromcinchonidin (S. 446) (CH., *J. pr.* [2] **69**, 207, 209; **71**, 5). — $C_{19}H_{20}ON_2 + HCl + 2H_2O$. Tafeln. Leicht löslich in heißem Wasser (CH., *J. pr.* [2] **69**, 207). — Oxalat $2C_{19}H_{20}ON_2 + C_2H_2O_4 + H_2O$. Säulen (aus verd. Alkohol). F: ca. 190° (Zers.) (CH., *J. pr.* [2] **69**, 206). Schwer löslich in Äther und kaltem Wasser, leicht in Alkohol (CH., *J. pr.* [2] **69**, 206).

2. ***5-Vinyl-2-[6-oxy-lepidyliden]-chinuclidin, [5-Vinyl-chinuclidyliden-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-methan, Oxycinchen*** $C_{19}H_{20}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 3—4-stündigem Kochen von Hydrobromoxycinchen (S. 417) mit alkoh. Kalilauge (KOENIGS, *B.* **23**, 2670). — Amorph.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Schmilzt unscharf bei 100—110°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin und heißem Wasser. — Liefert bei längerem Kochen mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) Apochinen (Bd. XXI, S. 192)[1]). Beim Erhitzen des Zinkchlorid-Doppelsalzes mit wenig Wasser auf 200° oder beim Erhitzen von Oxycinchen mit Chinolin-Zinkchlorid und etwas Wasser auf 210—220° bildet sich in geringer Menge 6-Oxy-lepidin. Beim Erhitzen von Oxycinchen mit Zinkchlorid-Ammoniak und Ammoniumchlorid im Rohr auf 200—210° erhält man 6-Amino-lepidin. — $C_{19}H_{20}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 120°). Gelbe Blättchen (aus verd. Salzsäure). Schwer löslich.

Methyläther, Chinen $C_{20}H_{22}ON_2 = NC_7H_{10}(CH:CH_2):CH \cdot C_9H_5(O \cdot CH_3)N$. *B.* Aus Chinidinchlorid (S. 420) (Comstock, Koenigs, *B.* **18**, 1223) oder aus Chininchlorid (S. 420) (C., K., *B.* **17**, 1989) bei längerem Kochen mit alkoh. Kalilauge. — Krystalle mit $2H_2O$ (aus Äther oder Ligroin) (C., K., *B.* **17**, 1989; **18**, 1223). Rhombisch bipyramidal (Grünling, *B.* **18**, 1224; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 938). Verliert das Krystallwasser bei 100° (C., K., *B.* **17**, 1989; **18**, 1223). Beginnt bei 75° zu sintern und schmilzt bei 80—81,5° (C., K., *B.* **18**, 1223). Ist in alkoh. Lösung rechtsdrehend (K., *B.* **28**, 3148; **29**, 372, 373). Die Lösung in verd. Schwefelsäure fluoresciert grünlichblau (C., K., *B.* **17**, 1989). — Liefert bei der Einw. von Brom in Chloroform Chinendibromid (S. 417) (C., K., *B.* **20**, 2511, 2516). Bei 14-tägigem Aufbewahren mit bei —17° gesättigter Bromwasserstoffsäure bildet sich Hydrobromoxycinchen (S. 417) (K., *B.* **23**, 2669). Gibt mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) bei 6—8-stündigem Erhitzen im Rohr auf ca. 180° (C., K., *B.* **18**, 1226; **20**, 2685) oder bei 30—40-stündigem Kochen am Rückflußkühler (K., *J. pr.* [2] **61**, 41) Apochinen (Bd. XXI, S. 192)[1]). Beim Erhitzen des Zinkchlorid-Doppelsalzes mit Wasser im Rohr auf 190—200° entstehen 6-Methoxy-lepidin, wenig 6-Oxy-lepidin und Merochinen (Bd. XXII, S. 19) (K., *B.* **23**, 2673, 2677; vgl. K., *A.* **347**, 159, 160). Die hydrolytische Spaltung in 6-Methoxy-lepidin und Merochinen läßt sich am besten durch Erhitzen von Chinen mit ca. 25%iger Phosphorsäure-Lösung im Rohr auf 170—180° bewirken (K., *B.* **27**, 901, 904; *A.* **347**, 160, 195, 196); sie erfolgt auch beim Erhitzen von Chinen mit stark verdünnter Essigsäure im Rohr auf 190—200° (K., *B.* **23**, 2674, 2677; vgl. K., *A.* **347**, 159, 160). — Gibt in verd. schwefelsaurer Lösung bei Zusatz von Chlorwasser und Ammoniak eine blaßgrüne Färbung (C., K., *B.* **17**, 1989). — $C_{20}H_{22}ON_2 + 2HCl + ZnCl_2 + 2H_2O$. Krystalle (aus verd. Salzsäure). Rhombisch (G., *B.* **18**, 1224). Ist bei 135° krystallwasserfrei; F: ca. 245° (C., K., *B.* **18**, 1224, 1225). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser und heißem Alkohol (C., K., *B.* **17**, 1989).

3. *[5-Vinyl-chinuclidyliden-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol (Cinchoninon)* $C_{19}H_{20}ON_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit [5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-keton, Syst. No. 3572.

CH₂:CH·HC—CH—CH₂ / CH₂ / CH₂ / H₂C—N——C:C(OH)· [Chinolyl] — Chld — Ch

Benzoylderivat der Enolform des Cinchoninons $C_{26}H_{24}O_2N_2 = NC_7H_{10}(CH:CH_2):C(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C_9H_6N$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Cinchoninon in Benzol (Rabe, *B.* **41**, 66). — Nadeln (aus Ligroin). F: 131°. Reagiert gegen Lackmus neutral. — Leicht verseifbar. Gibt beim Behandeln mit Methyljodid in alkoh. Lösung Cinchoninon-Chld-jodmethylat (Syst. No. 3572).

Benzoylderivat der Enolform des Cinchoninon-Chld-hydroxymethylats $C_{27}H_{28}O_3N_2 = (HO)(CH_3)NC_7H_{10}(CH:CH_2):C(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C_9H_6N$. — Jodid $C_{27}H_{27}O_2N_2 \cdot I$. *B.* Beim Behandeln von Cinchoninon-Chld-jodmethylat mit Benzoylchlorid und Natronlauge (Rabe, *B.* **41**, 66). Rötlichgelbes Pulver. Zersetzt sich beim Umkrystallisieren aus 96%igem Alkohol unter Bildung von Benzoesäure-äthylester und Cinchoninon-Chld-jodmethylat.

12. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-20}ON_2$.

1. **4-Oxy-[indolo-3′.2′:2.3-chinolin]**[2]), **Oxychindolin** bezw. **4-Oxo-1.4-dihydro-[indolo-3′.2′:2.3-chinolin]**[2]), **Oxodihydrochindolin** $C_{15}H_{10}ON_2$, Formel I bezw. II. *B.* Beim Erwärmen von Dioxychindolin mit Phenylhydrazin auf 100° (Fichter, Boehringer, *B.* **39**, 3934, 3939). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol, Eisessig

I. [Strukturformel: HO, NH, N] II. [Strukturformel: O, NH, N H]

[1]) Auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von Kenner, Statham, *Soc.* **1935**, 299 ist Apochinen als 6-Oxy-4-[6-oxy-3.4-diäthyl-phenyl]-chinolin zu formulieren.

[2]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

oder Nitrobenzol). Schmilzt nicht bis 300°. Unlöslich in Äther und Benzol. Unlöslich in wäßr. Natronlauge. Die Lösung in alkoh. Natronlauge ist rotgelb. — $2C_{15}H_{10}ON_2+HCl$. Gelbe Nadeln. — Pikrat $2C_{15}H_{10}ON_2+C_6H_3O_7N_3$. Gelb.

O-Acetylderivat $C_{17}H_{12}O_2N_2 = N_2C_{15}H_9\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von Oxychindolin mit Essigsäureanhydrid (FICHTER, BOEHRINGER, *B.* **39**, 3935, 3939). — Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmilzt nicht bis 300°. — Leicht verseifbar.

Dioxychindolin $C_{15}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Neben anderen Produkten beim Behandeln von Bis-[2-nitro-benzyl]-malonsäure-diäthylester mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge in der Wärme (FICHTER, BOEHRINGER, *B.* **39**, 3932, 3937). — Rotes Krystallpulver (aus Alkohol). Schmilzt noch nicht bei 300°. Schwer löslich in Eisessig, unlöslich in Äther, Petroläther, Chloroform, Benzol und Wasser. Leicht löslich in Alkalilauge, fast unlöslich in Alkalicarbonat-Lösung und Ammoniak. — Liefert bei der Reduktion mit Phenylhydrazin bei 100° Oxychindolin, bei höherer Temperatur Chindolin (S. 268). Dieses entsteht auch beim Erhitzen von Dioxychindolin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Rohr auf 150°. Gibt beim Schütteln mit Dimethylsulfat in Natronlauge Oxy-methoxy-chindolin. Beim Erhitzen mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf 130—140° bildet sich das Perjodid des Chindolinhydroxymethylats (S. 268). Zersetzt sich beim Kochen mit Eisessig sowie beim Lösen in konz. Schwefelsäure. — Natriumsalz. Dunkelrote Nadeln. Löslich in Wasser mit roter, in Alkohol mit violetter Farbe. Unlöslich in 10%iger Natronlauge.

HO OH N N

Oxy-methoxy-chindolin $C_{16}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Schütteln von Dioxychindolin mit Dimethylsulfat in Natronlauge (FICHTER, BOEHRINGER, *B.* **39**, 3934, 3938). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 184°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Unlöslich in Alkalilauge.

HO O·CH₃ N N

Methoxy-acetoxy-chindolin $C_{18}H_{14}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Oxy-methoxy-chindolin und Essigsäureanhydrid in der Kälte (FICHTER, BOEHRINGER, *B.* **39**, 3934, 3938). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 148°. — Wird beim Erwärmen mit verd. Alkohol verseift.

CH₃·CO·O O·CH₃ N N

5'-Nitro-4-oxy-[indolo-3'.2':2.3-chinolin], Nitro-oxy-chindolin $C_{15}H_9O_3N_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Bei der Einw. von konz. Salpetersäure auf Oxychindolin in Eisessig (FICHTER, BOEHRINGER, *B.* **39**, 3935, 3939). — Rote Blättchen (aus Nitrobenzol). Schmilzt nicht bis 300°. Unlöslich in niedrigsiedenden Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. Die Lösung in alkoh. Natronlauge ist blau.

HO NH N ·NO₂

2. Oxy-Verbindungen $C_{16}H_{12}ON_2$.

1. *6-Oxy-2.4-diphenyl-pyrimidin* $C_{16}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.4-Diphenyl-pyrimidon-(6), Syst. No. 3573.

C₆H₅ N HO· N ·C₆H₅

2. *3-Oxy-2.5-diphenyl-pyrazin* $C_{16}H_{12}ON_2$, Formel I, ist desmotrop mit 3-Oxo-2.5-diphenyl-dihydropyrazin, Syst. No. 3573.

I. C₆H₅· N ·OH N ·C₆H₅ II. C₆H₅· N ·O·CH₃ N ·C₆H₅ (?)

3-Methoxy-2.5-diphenyl-pyrazin (?), Methylisoindileucin $C_{17}H_{14}ON_2$, Formel II. Eine Verbindung, der von PINNER, FRANZ, *B.* **38**, 1532 diese Konstitution erteilt wurde, s. im Artikel Isoindileucin, Syst. No. 3573.

3. *3-Oxy-9.10-dihydro-1.2-benzo-phenazin* $C_{16}H_{12}ON_2$, Formel III.

10-Phenyl-9-acetyl-3-acetoxy-9.10-dihydro-1.2-benzophenazin, Diacetylleukorosindon $C_{26}H_{20}O_3N_2$, Formel IV. *B.* Beim Behandeln von Rosindon mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid (KEHRMANN, STERN, *B.* **41**, 13, 17). — Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — Liefert beim Behandeln mit Eisenchlorid in essigsaurer Lösung das Eisenchlorid-Doppelsalz des 10-Phenyl-3-acetoxy-1.2-benzo-phenaziniumchlorids (S. 454).

III. NH HO· NH IV. CO·CH₃ N CH₃·CO·O· N C₆H₅

4. ***6-Oxy-9.10-dihydro-1.2-benzo-phenazin*** $C_{16}H_{12}ON_2$, Formel I.

10-Phenyl-9-acetyl-6-acetoxy-9.10-dihydro-1.2-benzo-phenazin, Diacetylleukoisorosindon $C_{26}H_{20}O_3N_2$, Formel II. *B.* Beim Kochen von 10-Phenyl-6-oxy-1.2-benzo-phenaziniumchlorid mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (KEHRMANN, STERN, *B.* **41**, 13, 14). — Tafeln (aus Alkohol). *F:* 215° (Zers.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in heißem Eisessig. — Gibt beim Erwärmen mit Eisenchlorid in essigsaurer Lösung das Eisenchlorid-Doppelsalz des 10-Phenyl-6-acetoxy-1.2-benzo-phenaziniumchlorids (S. 459). — Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich schnell rot und fluoresciert dann rot.

5. ***3-Oxy-diindolyl-(2.3'), 2-[Indolyl-(3)]-indoxyl*** $C_{16}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. Diese Konstitution besitzt vielleicht das bei Indirubin (Syst. No. 3599) beschriebene Indileucin.

3. Oxy-Verbindungen $C_{17}H_{14}ON_2$.

1. ***N.N'-Salicylal-naphthylendiamin-(2.3), 2-[2-Oxy-phenyl]-[naphtho-2'.3':4.5-imidazolin]***[1] $C_{17}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

1.3-Bis-salicylalamino-2-[2-oxy-phenyl]-[naphtho-2'.3':4.5-imidazolin] $C_{31}H_{24}O_3N_4 = C_{10}H_6{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N(N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH)}{N(N:CH\cdot C_6H_4\cdot OH)}{>}CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von [Naphthylen-(2.3)]-di-hydrazin mit überschüssigem Salicylaldehyd in Alkohol (FRANZEN, *J. pr.* [2] **76**, 231). — Gelbes Krystallpulver. F: 242° (Zers.). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in Alkalilauge mit gelber Farbe.

2. ***N.N'-Salicylal-naphthylendiamin-(1.2), 2-[2-Oxy-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-imidazolin]***[1] $C_{17}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

1-Phenyl-2-[2-oxy-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-imidazolin] $C_{23}H_{18}ON_2 = C_{10}H_6{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{N(C_6H_5)}{>}CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. Vgl. hierzu N^2-Phenyl-N^1-salicylal-naphthylendiamin-(1.2), Bd. XIII, S. 199.

3. ***6-Oxy-7-methyl-9.10-dihydro-1.2-benzo-phenazin*** $C_{17}H_{14}ON_2$, Formel III.

10-Phenyl-9-acetyl-6-acetoxy-7-methyl-9.10-dihydro-1.2-benzo-phenazin, Diacetyl-2-methyl-leukoisorosindon $C_{27}H_{22}O_3N_2$, Formel IV. *B.* Bei der Einw. von Zinkstaub und Essigsäureanhydrid auf 2-Methyl-isorosindon (KEHRMANN, STERN, *B.* **41**, 16). — Tafeln. F: 242° (Zers.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Eisessig. — Liefert beim Behandeln mit Eisenchlorid in essigsaurer Lösung das Eisenchlorid-Doppelsalz des 10-Phenyl-6-acetoxy-7-methyl-1.2-benzo-phenaziniumchlorids (S. 464).

4. 5-Acetylenyl-2-[6-oxy-lepidyliden]-chinuclidin, [5-Acetylenyl-chinuclidyliden-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-methan $C_{19}H_{18}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

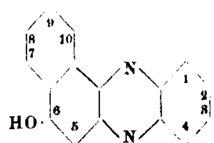
[5-Acetylenyl-chinuclidyliden-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-methan, Dehydrochinen $C_{20}H_{20}ON_2 = NC_7H_{10}(C:CH):CH\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Bei 6—7-stündigem Kochen von Chinendibromid (S. 417) mit alkoh.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Kalilauge (COMSTOCK, KOENIGS, *B.* **20**, 2511, 2517). — Nadeln mit 3(?)H_2O (aus verd. Alkohol). Schmilzt wasserhaltig oberhalb 40°. Verliert das Krystallwasser im Vakuum über Schwefelsäure. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Methanol, Alkohol und Äther. Die Lösung in stark verdünnter Schwefelsäure fluoresciert intensiv grünblau; auf Zusatz von Chlorwasser und Ammoniak entsteht eine grüne Färbung.

13. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}ON_2$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{16}H_{10}ON_2$.



1. *3 - Oxy - 1.2 - benzo - phenazin, α - Naphtheurhodol* (6-Oxy-naphthophenazin) $C_{16}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel. Die eingezeichnete Bezifferung gilt für die in diesem Handbuch gebrauchten, vom Namen „α-Naphtheurhodol" abgeleiteten Namen. — *B.* Beim Erwärmen des Natriumsalzes des 2-Oxy-naphthochinons-(1.4) mit einem o-Phenylendiaminsalz in verd. Essigsäure (KEHRMANN, *B.* **23**, 2451, 2453). Neben 2.3-Diamino-phenazin beim Kochen von 3-Jod-2-oxy-naphthochinon-(1.4) mit überschüssigem o-Phenylendiamin in Alkohol (K., MASCIONI, *B.* **28**, 346, 349). Bei kurzem Kochen von 2-[2-Benzamino-anilino]-naphthochinon-(1.4) (?) (Bd. XIV, S. 167) mit alkoh. Natronlauge (K., *B.* **28**, 356). Aus 4-Brom-3-oxy-1.2-benzo-phenazin bei kurzem Kochen mit Phenol und etwas konz. Schwefelsäure (LINDENBAUM, *B.* **34**, 1056). Beim Erhitzen von 3-Amino-1.2-benzo-phenazin mit konz. Salzsäure im Rohr auf ca. 180° (O. FISCHER, HEPP, *B.* **23**, 846, 2787). In gleicher Weise aus 3-Äthylamino-1.2-benzo-phenazin (EICKER, *B.* **23**, 3805). — Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). Sublimiert teilweise unzersetzt; löslich in Äther ohne Fluorescenz, schwer löslich in heißem Eisessig (K., *B.* **23**, 2453). Die Lösung in verd. Alkalilauge ist blutrot (K., *B.* **23**, 2453; K., MESSINGER, *B.* **24**, 2170). — Liefert bei der Zinkstaub-Destillation 1.2-Benzo-phenazin (F., H., *B.* **23**, 846). Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Methyljodid in Methanol bilden sich α-Naphtheurhodol-methyläther und Methylrosindon (K., ME.). — Natriumsalz. Goldglänzende Blättchen. Unlöslich in konz. Natronlauge (K., *B.* **23**, 2453; K., ME.). — Hydrochlorid. Rote, grünglänzende Prismen (F., H., *B.* **23**, 846; EI.). Wird durch Wasser hydrolysiert (K., *B.* **23**, 2453).

3-Methoxy-1.2-benzo-phenazin, α-Naphtheurhodol-methyläther $C_{17}H_{12}ON_2 = N_2C_{16}H_9\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Neben Methylrosindon beim Erhitzen von α-Naphtheurhodol-natrium mit Methyljodid in Methanol (KEHRMANN, MESSINGER, *B.* **24**, 2173, 2174). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 176—177°. Sublimierbar. Löslich in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig. Unlöslich in Alkalilauge. Löslich in konz. Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe.

3-Acetoxy-1.2-benzo-phenazin, O-Acetyl-α-naphtheurhodol $C_{18}H_{12}O_2N_2 = N_2C_{16}H_9\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von α-Naphtheurhodol mit Essigsäureanhydrid (ZINCKE, *B.* **26**, 622). — Nadeln. F: 217°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig und Benzol. — Wird beim Erhitzen mit Natronlauge verseift.

Anhydro-[10-methyl-3-oxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd], 10-Methyl-1.2-benzo-phenazon-(3) („Methylrosindon") $C_{17}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. chinoide Form. *B.* Aus 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) und N-Methyl-o-phenylendiamin in konzentrierter alkoholischer Lösung (KEHRMANN, MESSINGER, *B.* **24**, 2171). Neben α-Naphtheurhodol-methyläther beim Kochen von α-Naphtheurhodol-natrium mit Methyljodid in Methanol (K., M.). Beim Behandeln von 10-Methyl-1.2-benzo-phenaziniumsalzen mit alkoh. Alkalilauge (O. FISCHER, FRANCK, *B.* **26**, 180; FI., HEPP, *B.* **30**, 392, 395; vgl. a. K., HAVAS, *B.* **46** [1913], 346). Beim Erhitzen von 10-Methyl-3-amino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid mit verd. Schwefelsäure im Rohr auf 170° (FI., HEPP). — Ziegelrote, metallglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol oder Alkohol + Benzol). F: 257—259° (K., M.). Schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol mit gelbroter Farbe und ziegelroter Fluorescenz (K., M.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kirschrot, zeigt grünlichgelben Dichroismus und wird auf Wasserzusatz gelb (FI., HEPP; vgl. a. K., M.). — Einw. von Brom: K., M.

Anhydro-[10-äthyl-3-oxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd], 10-Äthyl-1.2-benzo-phenazon-(3) („Äthylrosindon") $C_{18}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. chinoide Form. *B.* Aus 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) und N-Äthyl-o-phenylendiamin in konzentrierter alkoholischer Lösung (KEHRMANN, *A.* **290**, 300). Beim Behandeln von 10-Äthyl-1.2-benzo-phenaziniumsalzen mit Alkalilauge (SCHAPOSCHNIKOW, Ж. **30**,

551; *C.* **1898** II, 920; O. FISCHER, FRANCK, *B.* **26**, 181; vgl. KEHRMANN, HAVAS, *B.* **46** [1913], 346). Beim Kochen von (nicht näher beschriebenen) 10-Äthyl-3-dimethylamino-1.2-benzo-phenaziniumsalzen mit Säuren (SCH.). — Granatrote, grünglänzende Prismen (aus Benzol + Alkohol). F: 192—193° (K.). Löslich in Alkohol, Äther und Benzol mit gelbroter Farbe und gelbgrüner Fluorescenz (K.). Unlöslich in Wasser und verd. Alkalilauge (K.).

3-Oxy-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-3-oxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{22}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Chlorid entsteht neben Rosindon bei der Kondensation von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) mit 2-Amino-diphenylamin in salzsaurer Lösung (KEHRMANN, *A.* **322**, 68, 73). Das Sulfat bildet sich bei längerem Kochen von 9-Phenyl-3-amino-1.2-benzo-phenaziniumsulfat mit verd. Schwefelsäure (K., *A.* **290**, 280). Die Base erhält man beim Zusatz von Ammoniumcarbonat zur angesäuerten wäßrigen Lösung des Sulfats (K., *A.* **290**, 281; vgl. a. K., *A.* **414** [1918], 186, 187). — Die Base bildet grünblaue Nadeln. F: 164° (Zers.) (K., *A.* **290**, 282). Leicht löslich in Alkohol mit blaugrüner Farbe, unlöslich in kaltem Benzol (K., *A.* **290**, 282), etwas löslich in Wasser (K., SCHWARZENBACH, *B.* **41**, 473). Löst sich in verd. Säuren mit blutroter, in konz. Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe (K., *A.* **290**, 282, 285). — Liefert beim Behandeln mit Soda-Lösung oder Natronlauge die Verbindung $C_{22}H_{16}O_2N_2$ (s. u.) (K., *A.* **290**, 284, 285; vgl. K., SCH.). — Chlorid $C_{22}H_{15}ON_2\cdot Cl$ (bei 110°). Dunkelrote Blättchen. Leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in verd. Salzsäure (K., *A.* **290**, 283). — Sulfat. Dunkelrote Krystalle. Die Lösung besitzt bitteren Geschmack (K., *A.* **290**, 280, 281). — Chloroplatinat $2C_{22}H_{15}ON_2\cdot Cl + PtCl_4$ (bei 110°). Dunkelbraunrote Nadeln. Unlöslich in Wasser (K., *A.* **290**, 283).

Verbindung $C_{22}H_{16}O_2N_2$, vielleicht 2-[2-Anilino-anilino]-naphthochinon-(1.4) $C_6H_4<\begin{matrix}CO\cdot C\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_5\\ CO\cdot CH\end{matrix}$ (vgl. KEHRMANN, SCHWARZENBACH, *B.* **41**, 473). *B.* Beim Erwärmen von 9-Phenyl-3-oxy-1.2-benzo-phenaziniumsalzen mit Natriumcarbonat-Lösung (K., *A.* **290**, 284). — Fast schwarze Prismen (aus Alkohol). F: 164° (Zers.) (K.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol mit bräunlichroter Farbe, unlöslich in Wasser (K.). Leicht löslich in verd. Natronlauge, unlöslich in kalten verdünnten Säuren (K.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kirschrot (K.). — Liefert beim Erwärmen mit Säuren die 9-Phenyl-3-oxy-1.2-benzo-phenaziniumsalze (K.). Reagiert mit Hydroxylamin unter Bildung einer Verbindung $C_{22}H_{17}O_2N_3$ (gelbes Pulver) (K.).

Anhydro-[10-phenyl-3-oxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd], 10-Phenyl-1.2-benzo-phenazon-(3), Rosindon $C_{22}H_{14}ON_2$, Formel I bezw. II. Die eingezeichnete Bezifferung gilt für die in diesem Handbuch gebrauchten, vom Namen „Rosindon" abgeleiteten Namen. — *B.* Bei der Kondensation von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) mit 2-Amino-diphenylamin in konzentrierter alkoholischer Lösung (KEHRMANN, MESSINGER, *B.* **24**, 586; vgl. a. K., *A.* **322**, 68, 73). Neben 10-Phenyl-3-amino-2-anilino-phenazinium-jodid beim Kochen von 3-Jod-2-oxy-naphthochinon-(1.4) mit überschüssigem 2-Amino-diphenylamin in Alkohol (K., MASCIONI, *B.* **28**, 349, 350; vgl. O. FISCHER, DISCHINGER, *B.* **29**, 1603). Beim Durchleiten von Luft durch die Lösung eines 10-Phenyl-1.2-benzo-phenaziniumsalzes in alkoh. Natronlauge (K., SCHAPOSCHNIKOW, *B.* **30**, 2627). Aus 10-Phenyl-3-chlor-1.2-benzo-phenaziniumchlorid beim Behandeln mit verd. Natronlauge, Soda-Lösung oder heißer Natriumacetat-Lösung (O. FISCHER, HEPP, *B.* **30**, 1828). Bei längerem Erhitzen von Thiorosindon mit verd. Schwefelsäure im Rohr auf 170—180° (F., HEPP, *B.* **33**, 1493). Beim Erhitzen von Anhydro-[10-phenyl-3-amino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd] (Rosindulin) mit konz. Salzsäure im Rohr auf 160—180° oder neben 10-Phenyl-3-amino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid (Rosindulin-hydrochlorid) bei 6—8-stündigem Erhitzen von 1 Tl. salzsaurem 4-Benzolazo-naphthylamin-(1) mit 2 Tln. Anilin und 4 Tln. Alkohol im Rohr auf 160—170° (F., HEPP, *A.* **256**, 236, 238). Aus N[6]-Phenyl-rosindulin beim Erhitzen mit konz. Salzsäure und etwas Eisessig im Rohr auf 200° (F., HEPP, *A.* **256**, 242). Beim Stehenlassen von 10-Phenyl-3-methyl-anilino-1.2-benzo-phenaziniumbromid mit alkoh. Kalilauge (F., HEPP, *B.* **31**, 305). Beim Erhitzen von N[6]-[3-Sulfo-phenyl]-rosindulin mit Wasser unter Druck auf 200° (F., HEPP, *A.* **262**, 243). Beim Durchleiten von Luft durch eine warme Lösung von Anhydro-[10-phenyl-3-sulfo-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd] in alkoh. Natronlauge (K., LOCHER, *B.* **31**, 2429). Beim Erhitzen von Anhydro-[10-phenyl-3-hydroxylamino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd] mit Eisessig und konz. Salzsäure im Rohr auf 200° (F., ARNTZ, *B.*

39, 3811). — Rote, grünglänzende Tafeln (aus Alkohol, Benzol oder Alkohol + Toluol) (K., ME.; K., SCH.; F., HEPP, *A.* **256**, 238). F: 259° (F., HEPP, *A.* **256**, 238; **286**, 243), 261—262° (K., ME.). Unlöslich in heißem Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol mit eosinroter Farbe und ziegelroter Fluorescenz, leicht in Eisessig mit blutroter Farbe ohne Fluorescenz (K., ME.). Unlöslich in wäßr. Alkalilauge und Ammoniak (K., ME.), löslich in alkoh. Natronlauge (K., *B.* **28**, 357). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelgrün, wird beim Verdünnen orangerot und scheidet auf Zusatz von viel Wasser Rosindon ab (K., ME.; vgl. a. F., HEPP, *A.* **286**, 243). Ist Nichtelektrolyt (HANTZSCH, OSSWALD, *B.* **33**, 314). — Liefert beim Erwärmen mit Chromessigsäure auf höchstens 70—80° Isorosindonsäure (Formel I) (Syst. No. 3690) und wenig Rosindonsäure (Formel II) (Syst. No. 3690), bei höherer Temperatur erhält man nur Rosindonsäure (F., *B.* **36**, 3623; vgl. F., HEPP, *A.* **262**, 244). Gibt bei der Zinkstaub-Destillation 1.2-Benzo-phenazin (F., HEPP, *A.* **256**, 239). Bei der Einw. von Zinkstaub und Essigsäureanhydrid bildet sich Diacetylleukorosindon (S. 450) (K., STERN, *B.* **41**, 13, 17). Beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid entsteht 10-Phenyl-3-chlor-1.2-benzo-phenaziniumchlorid (F., HEPP, *B.* **30**, 1827). Gibt bei der Einw. von Brom in Eisessig x-Brom-rosindon (s. u.) (F., HEPP, *A.* **262**, 244). Beim Behandeln mit roter rauchender Salpetersäure in Eisessig bildet sich x-Nitro-rosindon (s. u.) (F., HEPP, *A.* **286**, 215). Sulfurierung von Rosindon: F., HEPP, *A.* **262**, 243; KALLE & Co., D.R.P. 55227, 72343; *Frdl.* **2**, 211; **3**, 343, 348. Reagiert nicht mit Hydroxylamin (K., LO.; DILTHEY, *B.* **33**, 3358 Anm.; F., RÖMER, *B.* **40**, 3407). Verbindet sich mit Dimethylsulfat in Nitrobenzol-Lösung zu 10-Phenyl-3-methoxy-1.2-benzo-phenaziniummethylsulfat (s. u.) (K., *A.* **322**, 68, 74). Liefert beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 120—140° N^6-Phenyl-rosindulin (F., HEPP, *A.* **256**, 242). — Sulfat. Gelbe Blättchen (F., HEPP, *B.* **33**, 1493).

I. [Formel: O·OC, OH, N, C, +N, C_6H_5] II. [Formel: HO_2C, O, N, C, +N, C_6H_5]

x-Brom-rosindon $C_{22}H_{13}ON_2Br$. *B.* Aus Rosindon und Brom in Eisessig (O. FISCHER, HEPP, *A.* **262**, 244). — Hellrote Prismen (aus Benzol + Alkohol). Fast unlöslich in kaltem Eisessig, löslich in Alkohol und Chloroform.

x-Nitro-rosindon $C_{22}H_{13}O_3N_3 = N_2C_{22}H_{12}O\cdot NO_2$. *B.* Bei der Einw. von roter rauchender Salpetersäure auf Rosindon in Eisessig (O. FISCHER, HEPP, *A.* **286**, 215). — Hellrote Nadeln (aus Eisessig). Schwer löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, löslich in Benzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett.

x-Amino-rosindon $C_{22}H_{15}ON_3 = N_2C_{22}H_{13}O\cdot NH_2$. *B.* Bei der Reduktion von x-Nitro-rosindon (s. o.) mit Zinkstaub und Eisessig (O. FISCHER, HEPP, *A.* **286**, 215). — Dunkelblaue Tafeln oder Blättchen (aus Äther).

Anhydro-[10-(4-nitro-phenyl)-3-oxy-1.2-benzo-phenazinium-hydroxyd], 10-[4-Nitro-phenyl]-1.2-benzo-phenazon-(3), 13-Nitrorosindon $C_{22}H_{13}O_3N_3$, s. nebenstehende Formel, bezw. chinoide Form. *B.* Beim Erhitzen von 4'-Nitro-2-amino-diphenylamin mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) in alkoholisch-salzsaurer Lösung (KEHRMANN, RADEMACHER, FEDER, *B.* **31**, 3082). — Violettbraune Krystalle (aus Benzol).

[Formel: Ō, N, +N, $C_6H_4\cdot NO_2$]

3-Methoxy-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-methoxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{23}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das methylschwefelsaure Salz entsteht bei der Einw. von Dimethylsulfat auf Rosindon in Nitrobenzol bei ca. 150° (KEHRMANN, *A.* **322**, 68, 74). — Beim Kochen des methylschwefelsauren Salzes mit Wasser wird Rosindon zurückgebildet. Beim Erwärmen des Bromids mit alkoh. Ammoniak entsteht Rosindulin. — Bromid. Goldglänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_{23}H_{17}ON_2\cdot Cl + PtCl_4$ (bei 100°). Ziegelrote Krystalle. Unlöslich in Wasser. Löslich in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe, die auf Wasserzusatz in Gelb übergeht. — Methylschwefelsaures Salz. Orangegelbe Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser mit goldgelber Farbe und grüngelber Fluorescenz.

[Formel: $CH_3\cdot O$, N, N, HO, C_6H_5]

3-Acetoxy-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-acetoxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{24}H_{18}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. — Eisenchlorid-Doppelsalz $C_{24}H_{17}O_2N_2\cdot Cl + FeCl_3$ (bei 100—110°). *B.* Beim Behandeln von Diacetylleukorosindon mit Eisenchlorid in essigsaurer Lösung (KEHRMANN, STERN, *B.* **41**, 13, 17). Krystalle. Die wäßr. Lösung schmeckt bitter. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit citronengelber Farbe und gelbgrüner Fluorescenz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und wird auf Zusatz von

[Formel: $CH_3\cdot CO\cdot O$, N, N, HO, C_6H_5]

Eis zuerst rot, dann gelb. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Rosindon.

Anhydro-[10-benzyl-3-oxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd], 10-Benzyl-1.2-benzo-phenazon-(3) („Benzylrosindon") $C_{23}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. chinoide Form. *B.* Neben α-Naphtheurhodol beim Erwärmen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) mit salzsaurem N-Benzyl-o-phenylendiamin in Alkohol (Tichwinski, Ж. **27**, 580, 581; Kehrmann, T., *A.* **290**, 297, 299). Beim Erhitzen von 10-Benzyl-3-amino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid mit verd. Säuren unter Druck (T.). — Dunkelrote, grünglänzende Prismen oder rote Nadeln (aus Toluol). F: 262—264° (K., T.). Unlöslich in verd. Natronlauge (T.; K., T.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün (K., T.).

4-Chlor-3-oxy-1.2-benzo-phenazin, 5-Chlor-α-naphtheurhodol $C_{16}H_9ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von o-Phenylendiamin mit 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4) oder 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) in Alkohol (Zincke, M. Schmidt, *A.* **286**, 32, 56). — Braunrote, bronzeglänzende Nadeln. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löslich in warmer Soda-Lösung mit roter Farbe. Bildet gelbrote, krystallisierende Alkalisalze. — Gibt beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,4) 3.4-Dioxo-3.4-dihydro-1.2-benzo-phenazin (Syst. No. 3601).

Anhydro-[10-methyl-6-chlor-3-oxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd], 10-Methyl-6-chlor-1.2-benzo-phenazon-(3) („Chlormethyl-rosindon") $C_{17}H_{11}ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel, bezw. chinoide Form. *B.* Bei der Kondensation von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) mit salzsaurem N²-Methyl-4-chlor-phenylendiamin-(1.2) in Alkohol (Kehrmann, H. Müller, *B.* **34**, 1100). — Granatrote, goldglänzende Blättchen (aus Benzol). Schwer löslich in Benzol und Alkohol, leichter in einem Gemisch dieser Lösungsmittel mit orangeroter Farbe und ziegelroter Fluorescenz. Unlöslich in Wasser und Alkalilauge. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot und wird auf Zusatz von wenig Wasser orangegelb.

Anhydro-[10-phenyl-6-chlor-3-oxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd], 10-Phenyl-6-chlor-1.2-benzo-phenazon-(3), 8-Chlorrosindon $C_{22}H_{13}ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel, bezw. chinoide Form. *B.* Aus 10-Phenyl-6-chlor-1.2-benzo-phenaziniumchlorid beim Behandeln mit Alkalien, Natriumacetat- oder Natriumphosphat-Lösung (O. Fischer, Hepp, *B.* **33**, 1495). — Messingglänzende Nadeln (aus Benzol) vom Schmelzpunkt 268°. Leicht löslich in Eisessig und Chloroform mit gelblichroter Farbe, schwer in Alkohol, Äther und Ligroin. Die Lösung in Salzsäure ist gelb; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violettblau und wird beim Verdünnen erst braun, dann gelb.

4-Brom-3-oxy-1.2-benzo-phenazin, 5-Brom-α-naphtheurhodol $C_{16}H_9ON_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von 2.3-Dibrom-naphthochinon-(1.4) mit o-Phenylendiamin in Natriumäthylat-Lösung (Lindenbaum, *B.* **34**, 1053). — Rote, metallglänzende Schuppen (aus Phenol). Zersetzt sich von 230° an. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Sehr leicht löslich in wäßriger und alkoholischer Alkalilauge sowie in Ammoniak. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün. — Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,5) 3.4-Dioxo-3.4-dihydro-1.2-benzo-phenazin (Syst. No. 3601). Beim Erhitzen mit Nitrobenzol entsteht [4-Brom-1.2-benzo-phenazinyl-(3)]-[3-oxy-1.2-benzo-phenazinyl-(4)]-äther (S. 540). Gibt beim Kochen mit Äthyljodid und Natriumäthylat-Lösung den entsprechenden Äthyläther (s. u.). Beim Kochen mit Benzylchlorid und Natriumäthylat-Lösung entsteht eine Verbindung $C_{32}H_{20}O_2N_4$ oder $C_{32}H_{18}O_2N_4$ (S. 456). Beim Kochen mit Phenol und etwas konz. Schwefelsäure bildet sich α-Naphtheurhodol. Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf dem Wasserbad Bis-[3-oxy-1.2-benzo-phenazinyl-(4)]-amin oder [3-Oxy-1.2-benzo-phenazinyl-(4)]-[4-amino-1.2-benzo-phenazinyl-(3)]-äther (Syst. No. 3772). Beim Kochen mit Anilin in Alkohol entsteht 4-Anilino-3-oxy-1.2-benzo-phenazin (Syst. No. 3772). — $NaC_{16}H_8ON_2Br + 2H_2O$. Goldglänzende Schuppen. Wird durch Wasser hydrolysiert. — $AgC_{16}H_8ON_2Br$. Ziegelrotes Krystallpulver. — Sulfat. Rote Nadeln. Wird durch Wasser hydrolysiert.

Äthyläther $C_{18}H_{13}ON_2Br = N_2C_{16}H_8Br \cdot O \cdot C_2H_5$. *B.* Beim Kochen von 4-Brom-3-oxy-1.2-benzo-phenazin mit Äthyljodid und Natriumäthylat-Lösung (Lindenbaum, *B.* **34**, 1054). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 173°. Leicht löslich in kaltem Chloroform, heißem Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Äther.

Acetylderivat $C_{18}H_{11}O_2N_2Br = N_2C_{16}H_8Br\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Behandeln von 4-Brom-3-oxy-1.2-benzo-phenazin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LINDENBAUM, *B.* **34**, 1054). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 221°.

Anhydro-[10-phenyl-3-mercapto-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd], 10-Phenyl-1.2-benzo-thiophenazon-(3), Thiorosindon $C_{22}H_{14}N_2S$, s. nebenstehende Formel, bezw. chinoide Form. *B.* Beim Behandeln von 10-Phenyl-3-chlor-1.2-benzo-phenaziniumchlorid mit alkoh. Kaliumhydrosulfid-Lösung (O. FISCHER, HEPP, *B.* **33**, 1492). — Metallglänzende, dunkelblaue Blättchen (aus Pyridin). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, leichter in heißem Pyridin mit tiefblauer Farbe (F., H.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und wird beim Verdünnen schmutzig blau, dann braun, schließlich gelb (F., H.). Die Lösung in konz. Salzsäure ist braun, die Lösung in verd. Salzsäure gelb bis grün (F., H.). — Liefert bei längerem Erhitzen mit verd. Schwefelsäure im Rohr auf 170—180° Rosindon (F., H.). Reagiert mit Hydroxylamin in alkal. Lösung unter Bildung von Anhydro-[10-phenyl-3-hydroxylamino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd] (Syst. No. 3782) (DILTHEY, *B.* **33**, 3358 Anm.; F., ARNTZ, *B.* **39**, 3811).

3-Äthylmercapto-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-äthylmercapto-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{24}H_{20}ON_2S$, s. nebenstehende Formel. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz $C_{24}H_{19}SN_2\cdot Cl + HgCl_2$ (bei 110°). *B.* Aus 10-Phenyl-3-chlor-1.2-benzo-phenaziniumchlorid und Quecksilbermercaptid $Hg(S\cdot C_2H_5)_2$ in Alkohol (O. FISCHER, HEPP, *B.* **33**, 1493). Braune, messingglänzende Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich.

3-Phenylsulfon-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3-phenylsulfon-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{28}H_{20}O_3N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Anhydro-[10-phenyl-3-sulfo-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd] mit Benzolsulfinsäure in 75%iger Essigsäure bei Gegenwart von Natriumacetat (KEHRMANN, LOCHER, *B.* **31**, 2434). — Rotbraune Krystalle (aus Alkohol + Benzol). F: 287°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in Benzol und Eisessig mit rosenroter Farbe. Unlöslich in Alkalilauge. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und wird auf Wasserzusatz hellrot.

2. ***4-Oxy-1.2-benzo-phenazin, β-Naphtheurhodol*** (5-Oxy-naphthophenazin) $C_{16}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel. Die eingezeichnete Bezifferung gilt für die in diesem Handbuch gebrauchten, vom Namen „β-Naphtheurhodol" abgeleiteten Namen. — *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-1.2-benzo-phenazin mit 5%iger Schwefelsäure im Rohr auf 130—140° (KEHRMANN, ZIMMERLI, *B.* **31**, 2412). Aus 3-Anilino-4-oxy-3.4-dihydro-1.2-benzo-phenazin oder 3-[2-Amino-anilino]-4-oxy-3.4-dihydro-1.2-benzo-phenazin durch Erhitzen über den Schmelzpunkt oder Behandeln mit Säuren (ZINCKE, *B.* **26**, 617, 621, 622). Beim Erwärmen von 3.4-Oxido-3.4-dihydro-1.2-benzo-phenazin (Syst. No. 4498) mit alkoholisch-wäßriger Salzsäure (ZIN., *B.* **26**, 615, 618). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 197—198° (ZIN.), 199° (K., ZIM.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol (ZIN.), unlöslich in Wasser (K., ZIM.). Bildet rote, krystallisierende Alkalisalze (K., ZIM.; vgl. ZIN.). Die mineralsauren Salze sind braunrot und leicht hydrolysierbar (ZIN.). — Liefert beim Erwärmen mit Methanol und Natronlauge eine Verbindung $C_{32}H_{20}O_2N_4$ oder $C_{32}H_{18}O_2N_4$ (ZIN.; vgl. LINDENBAUM, *B.* **34**, 1055).

Verbindung $C_{32}H_{20}O_2N_4$ oder $C_{32}H_{18}O_2N_4$. Zur Zusammensetzung vgl. LINDENBAUM, *B.* **34**, 1055. — *B.* Aus β-Naphtheurhodol beim Erwärmen mit Methanol und Natronlauge (ZINCKE, *B.* **26**, 619). Aus 5-Brom-α-naphtheurhodol beim Kochen mit Benzylchlorid und Natriumäthylat-Lösung (L., *B.* **34**, 1055). — Gelb, krystallinisch. Schmilzt noch nicht bei 300° (L.). Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (Z.; L.).

Methyläther (?) $C_{17}H_{12}ON_2 = N_2C_{16}H_9\cdot O\cdot CH_3$(?). *B.* Beim Erwärmen von β-Naphtheurhodol mit Methyljodid in Methanol und Natronlauge (ZINCKE, *B.* **26**, 616, 619). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 158°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig. Löslich in konz. Salzsäure mit orangeroter Farbe. — Gibt bei der Einw. von Brom eine in gelben Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 204°.

Acetylderivat $C_{18}H_{12}O_2N_2 = N_2C_{16}H_9 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von β-Naphtheurhodol mit Essigsäureanhydrid (ZINCKE, *B.* **26**, 619). Aus 3-Anilino-4-oxy-3.4-dihydro-1.2-benzo-phenazin oder 3-[2-Amino-anilino]-4-oxy-3.4-dihydro-1.2-benzo-phenazin beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (Z., *B.* **26**, 617, 621, 622). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 188—189°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, löslich in Alkohol. Löslich in konz. Salzsäure mit orangeroter Farbe. — Wird von kalter alkoholischer Natronlauge langsam verseift.

3-Chlor-4-oxy-1.2-benzo-phenazin, 6-Chlor-β-naphtheurhodol $C_{16}H_9ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 3.3-Dichlor-1.2-benzo-phenazon-(4) mit Zinnchlorür und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (ZINCKE, NOAK, *A.* **295**, 8, 21). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 199—200°. Sublimierbar. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Aceton. Löslich in konz. Schwefelsäure mit bräunlicher Farbe. — Gibt beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig 3.4-Dioxo-3.4-dihydro-1.2-benzo-phenazin (Syst. No. 3601). — Natriumsalz. Rote Nadeln. Löslich in verd. Alkohol mit bordeauxroter Farbe. — Hydrochlorid. Rote, grünglänzende Nadeln. Wird durch Wasser hydrolysiert.

3. ***6-Oxy-1.2-benzo-phenazin*** (3-Oxy-naphthophenazin) $C_{16}H_{10}ON_2$, Formel I (vgl. a. No. 5).

6-Oxy-1.2-benzo-phenazin-hydroxymethylat-(10), 10-Methyl-6-oxy-1.2-benzo-phenazinium-hydroxyd $C_{17}H_{14}O_2N_2$, Formel II. *B.* Das Chlorid entsteht beim Erwärmen von salzsaurem Methyl-β-naphthylamin mit p-Chinon-monoxim in Alkohol und Salzsäure (O. FISCHER, HEPP, *B.* **31**, 2479). In analoger Weise erhält man das Bromid und das Jodid (F., H.). — Chlorid $C_{17}H_{13}ON_2 \cdot Cl$ (bei 110°). Braunviolettglänzendes Krystallpulver (aus verd. Alkohol). Löslich in Alkohol mit rötlichgelber Farbe. Wird durch heißes Wasser hydrolysiert. — Bromid $C_{17}H_{13}ON_2 \cdot Br$ (bei 120°). Graubraunes Krystallpulver. — Jodid. Bräunliches Krystallpulver (aus verd. Alkohol).

Anhydrid, 10-Methyl-1.2-benzo-phenazon-(6) („Methylisorosindon") $C_{17}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. chinoide Form. Schwarze, metallglänzende Krystalle (aus Benzol + Ligroin) (O. FISCHER, HEPP, *B.* **31**, 2480). F: 212—214°. Löslich in Benzol mit fuchsinroter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett und wird bei Wasserzusatz gelb.

6-Oxy-1.2-benzo-phenazin-hydroxyäthylat-(10), 10-Äthyl-6-oxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{18}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Chlorid entsteht bei der Einw. von p-Chinonmonoxim auf Äthyl-β-naphthylamin in absol. Alkohol bei Gegenwart von konz. Salzsäure (O. FISCHER, HEPP, *B.* **29**, 2759). In analoger Weise erhält man das Jodid (F., H., *B.* **31**, 2478). — Das Jodid liefert beim Behandeln mit Ammoniak Äthylisorosindon (F., H., *B.* **31**, 2478). — Chlorid. Dunkelbraune Prismen. Löslich in Wasser mit orangegelber Farbe (F., H., *B.* **29**, 2759). — Jodid. Braunrote Nadeln. Schwer löslich in Alkohol (F., H., *B.* **31**, 2478).

Anhydrid, 10-Äthyl-1.2-benzo-phenazon-(6) („Äthylisorosindon") $C_{18}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. chinoide Form. *B.* Beim Behandeln von 10-Äthyl-6-oxy-1.2-benzo-phenaziniumjodid mit Ammoniak (O. FISCHER, HEPP, *B.* **31**, 2478). — Braunrote Krystalle (aus Alkohol oder Benzol + Ligroin). F: 178° (F., H., *B.* **29**, 2759). Löslich in Alkohol und Benzol mit fuchsinroter Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett und wird bei Wasserzusatz erst braungelb, dann gelb (F., H., *B.* **29**, 2759). — Liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad 10-Äthyl-6-chlor-1.2-benzo-phenaziniumchlorid (F., H., *B.* **31**, 2478). Reagiert mit Hydroxylamin in alkoh. Kalilauge unter Bildung von 10-Äthyl-7-amino-1.2-benzo-phenazon-(6) (Syst. No. 3772) (F., H., *B.* **33**, 1490; vgl. F., H., *B.* **38**, 3436; F., ARNTZ, *B.* **39**, 3807; KEHRMANN, PRAGER, *B.* **40**, 1235; F., RÖMER, *B.* **40**, 3406).

6-Oxy-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6-oxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{22}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Chlorid entsteht: Bei der Einw. von p-Chinonmonoxim auf Phenyl-β-naphthylamin in absol. Alkohol in Gegenwart von konz. Salzsäure (O. FISCHER, HEPP, *B.* **29**, 2755). Beim Erhitzen

von 10-Phenyl-6-chlor-1.2-benzo-phenaziniumchlorid mit Wasser unter Druck auf 200—250°, neben etwas 3-Chlor-rosindon (F., H., *B.* **33**, 1494, 1495). Bei längerem Erhitzen von Anhydro-[10-phenyl-6-anilino-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd] (Phenylisorosindulin) mit konz. Salzsäure und Eisessig auf 230—240° (F., H., *B.* **29**, 2754). Das Sulfat bildet sich beim Diazotieren von 2-Amino-isorosindon mit Natriumnitrit in 50%iger Schwefelsäure und Verkochen der Diazoniumsalz-Lösung mit Alkohol (F., Arntz, *B.* **39**, 3809; vgl. Kehrmann, Prager, *B.* **40**, 1235, 1236; F., Römer, *B.* **40**, 3406; K., Schwarzenbach, *B.* **41**, 479). — Die Salze liefern bei der Einw. von Natriumacetat, Ammoniak oder Natriumcarbonat Isorosindon (F., H., *B.* **29**, 2755; F., A.). — Chlorid $C_{22}H_{15}ON_2\cdot Cl$ (bei 100°). Grünglänzende Säulen (aus salzsäurehaltigem Alkohol). Wird durch Wasser oder verd. Alkohol hydrolysiert (F., H., *B.* **29**, 2755). — Eisenchlorid-Doppelsalz. Goldgelbe Nadeln (F., H., *B.* **29**, 2755).

Anhydrid, 10-Phenyl-1.2-benzo-phenazon-(6), Isorosindon $C_{22}H_{14}ON_2$, Formel I bezw. II. Die eingezeichnete Bezifferung gilt für die in diesem Handbuch gebrauchten, vom Namen „Isorosindon" abgeleiteten Namen. — Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (Decker, Würsch, *B.* **39**, 2655). — *B.* Aus den Salzen des 10-Phenyl-6-oxy-1.2-benzo-phenazinium-hydroxyds bei der Einw. von Natriumacetat, Ammoniak oder Natriumcarbonat (O. Fischer, Hepp, *B.* **29**, 2755; F., Arntz, *B.* **39**, 3809). — Schwarzrote Krystalle; bronzeglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Nicht hygroskopisch (D., W.). F: 223—224° (F., H., *B.* **29**, 2755), 227—228° (D., W.). Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in Benzol zu 3,6% (D., W.). Ist in Lösung fuchsinfarben (F., H., *B.* **29**, 2755; F., A.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett und wird bei Wasserzusatz zuerst rot, dann gelb (F., H., *B.* **29**, 2755). — Beim Kochen von Isorosindon (in Form des 10-Phenyl-6-oxy-1.2-benzo-phenaziniumchlorids) mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat entsteht Diacetylleukoisorosindon (S. 451) (Kehrmann, Stern, *B.* **41**, 13, 14). Isorosindon liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad 10-Phenyl-6-chlor-1.2-benzo-phenaziniumchlorid (F., H., *B.* **31**, 303; **33**, 1494). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure und Eisessig auf 200° und Kochen des Reaktionsprodukts mit schwach alkalisch gemachtem Wasser bildet sich 3-Oxy-rosindon (Naphthosafranol, S. 541) (F., A.). Dieses erhält man auch beim Erhitzen von Isorosindon mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (F., H., *B.* **29**, 2756; **31**, 2484). Einw. von Ammoniak: F., H., *B.* **38**, 3437; F., A. Reagiert mit Hydroxylamin in alkoholisch-alkalischer Lösung unter Bildung von 2-Amino-isorosindon (Syst. No. 3772) (F., H., *B.* **33**, 1490; **38**, 3436; F., A.; vgl. K., Prager, *B.* **40**, 1235, 1236; F., Römer, *B.* **40**, 3406). Verbindet sich mit Methyljodid beim Erhitzen im Rohr auf 100° zu 10-Phenyl-6-methoxy-1.2-benzo-phenaziniumjodid (F., H., *B.* **31**, 306); reagiert analog mit Äthyljodid (F., H., *B.* **31**, 2484). Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat entsteht 10-Phenyl-6-acetoxy-1.2-benzo-phenazinium-acetat (K., St.). Beim Erhitzen von Isorosindon (in Form des 10-Phenyl-6-oxy-1.2-benzo-phenaziniumchlorids) mit o-Phenylendiamin und salzsaurem o-Phenylendiamin in Alkohol unter Druck auf 150° bildet sich N-Phenyl-benzofluorindin (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 4033) (F., R.). Reagiert nicht mit Phenylmagnesiumbromid (D., W.; vgl. K., St.).

6-Methoxy-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6-methoxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{23}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Jodid entsteht beim Erhitzen von Isorosindon mit überschüssigem Methyljodid im Rohr auf 100° (O. Fischer, Hepp, *B.* **31**, 306). — Das Jodid spaltet sich bei 170—180° in Methyljodid und Isorosindon (F., H., *B.* **31**, 306). Beim Behandeln des Jodids mit methylalkoholischer Natronlauge entsteht 3-Methoxy-rosindon (F., H., *B.* **31**, 307, 2482, 2483). — Salze: F., H., *B.* **31**, 306, 307. — Chlorid. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit gelber Farbe. — Jodid, Isorosindon-pseudojodmethylat $C_{23}H_{17}ON_2\cdot I$. Grünglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Löslich in Alkohol mit braunroter Farbe. — Nitrat $C_{23}H_{17}ON_2\cdot NO_3$ (bei 110°). Grünglänzende Blättchen. — $C_{23}H_{17}ON_2\cdot Cl + AuCl_3$ (bei 100°). Rote Nadeln. — $2C_{23}H_{17}ON_2\cdot Cl + PtCl_4$. Rotbraune Nadeln.

6-Äthoxy-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6-äthoxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{24}H_{20}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. — Jodid, Isorosindon-pseudojodäthylat. *B.* Beim Erhitzen von Isorosindon mit überschüssigem Äthyljodid im Rohr auf 100° (O. FISCHER, HEPP, *B.* **31**, 2484). Metallischglänzende Prismen. Löslich in verd. Alkohol mit brauner Farbe.

6-Acetoxy-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6-acetoxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{24}H_{18}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Eisenchlorid-Doppelsalz entsteht beim Erwärmen von Diacetylleukoisorosindon mit Eisenchlorid in essigsaurer Lösung (KEHRMANN, STERN, *B.* **41**, 13, 14). Das essigsaure Salz bildet sich beim Behandeln von Isorosindon mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (K., ST., *B.* **41**, 13, 15). — $C_{24}H_{17}O_2N_2\cdot Cl + FeCl_3$ (bei 120°). Gelbbraune Krystalle (aus Methanol + Äther). Schwer löslich in Eisessig, löslich in Alkohol, leicht löslich in kaltem Wasser mit orangegelber Farbe und grüngelber Fluorescenz. Die wäßr. Lösung schmeckt bitter. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe, die auf Zusatz von Eis über Braungelb und Rot in Orangegelb übergeht. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Isorosindon.

10-o-Tolyl-6-oxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{23}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Chlorid entsteht bei der Einw. von p-Chinon-monoxim auf o-Tolyl-β-naphthylamin in alkoh. Salzsäure (O. FISCHER, HEPP, *B.* **33**, 1490). — Das Chlorid liefert beim Erwärmen mit alkoh. Ammoniak o-Tolylisorosindon. — Chlorid $C_{23}H_{17}ON_2\cdot Cl$ (bei 100°). Orangerote Blättchen (aus verd. Salzsäure). — Bromid $C_{23}H_{17}ON_2\cdot Br$ (bei 110°). Grünglänzende Krystalle. — Nitrat. Gelbe Nadeln. — $C_{23}H_{17}ON_2\cdot Cl + AuCl_3$ (bei 110°). Dunkelrote Nadeln.

Anhydrid, 10-o-Tolyl-1.2-benzo-phenazon-(6) („o-Tolylisorosindon") $C_{23}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. chinoide Form. *B.* Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von 10-o-Tolyl-6-oxy-1.2-benzo-phenaziniumchlorid mit Ammoniak (O. FISCHER, HEPP, *B.* **33**, 1490). — Dunkelrote Nadeln. F: 148° (F., H., *B.* **33**, 1491). Leicht löslich in Alkohol mit bläulichroter Farbe; löslich in konz. Salzsäure mit braunroter Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett und wird auf Wasserzusatz gelb (F., H., *B.* **33**, 1491). — Liefert beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid 10-o-Tolyl-6-chlor-1.2-benzo-phenaziniumchlorid (F., H., *B.* **33**, 1492). Reagiert mit Hydroxylamin in alkoh. Kalilauge unter Bildung von 10-o-Tolyl-7-amino-1.2-benzo-phenazon-(6) (Syst. No. 3772) (F., H., *B.* **33**, 1491; vgl. F., ARNTZ, *B.* **39**, 3811; KEHRMANN, PRAGER, *B.* **40**, 1235; F., RÖMER, *B.* **40**, 3406).

6-Oxy-1.2-benzo-phenazin-hydroxybenzylat-(10), 10-Benzyl-6-oxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{23}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Chlorid entsteht bei der Einw. von p-Chinon-monoxim auf Benzyl-β-naphthylamin in alkoh. Salzsäure (O. FISCHER, HEPP, *B.* **31**, 2480). In analoger Weise erhält man das Bromid und das Jodid (F., H.). — Die Salze liefern mit alkoholisch-wäßrigem Ammoniak Benzylisorosindon. — Chlorid $C_{23}H_{17}ON_2\cdot Cl$ (bei 120°). Braune Krystalle (aus salzsäurehaltigem Alkohol). — Bromid $C_{23}H_{17}ON_2\cdot Br$. Grünglänzende Krystalle (aus Alkohol). — Jodid $C_{23}H_{17}ON_2\cdot I$. Grünglänzende, violette Krystalle.

Anhydrid, 10-Benzyl-1.2-benzo-phenazon-(6) („Benzylisorosindon") $C_{23}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. chinoide Form. *B.* Beim Behandeln der 10-Benzyl-6-oxy-1.2-benzo-phenaziniumsalze mit alkoholisch-wäßrigem Ammoniak (O. FISCHER, HEPP, *B.* **31**, 2480). — Braunviolette Nadeln (aus verd. Alkohol oder Benzol + Ligroin). F: 210°. Die Lösungen in Alkohol und Benzol sind fuchsinrot. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blauviolett. — Liefert beim Erwärmen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf 100° 6-Chlor-1.2-benzo-phenazin.

10-β-Naphthyl-6-oxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{26}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Chlorid entsteht bei der Einw. von p-Chinon-monoxim auf β.β-Dinaphthylamin in Eisessig und konz. Salzsäure (O. FISCHER, HEPP, *B.* **31**, 2481). In analoger Weise erhält man das Bromid und das Jodid (F., H.). — Das Chlorid liefert beim Erwärmen mit alkoholisch-wäßrigem Ammoniak β-Naph-

thylisorosindon. — Chlorid $C_{26}H_{17}ON_2 \cdot Cl$ (bei 130°). Braunes Pulver. — Bromid $C_{26}H_{17}ON_2 \cdot Br$. Ockerfarbiges Krystallpulver (aus bromwasserstoffhaltigem Alkohol). — Jodid $C_{26}H_{17}ON_2 \cdot I$ (bei 130°). Grauschwarzes Pulver.

Anhydrid, 10-β-Naphthyl-1.2-benzo-phenazon-(6) („β-Naphthylisorosindon") $C_{26}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. chinoide Form. *B.* Beim Erwärmen von 10-β-Naphthyl-6-oxy-1.2-benzo-phenaziniumchlorid mit alkoholisch-wäßrigem Ammoniak (O. FISCHER, HEPP, *B.* **31**, 2481). — Schwarze, metallglänzende Krystalle (aus Pyridin). Löslich in Alkohol und Pyridin mit rotvioletter Farbe. Schwer löslich in den meisten anderen Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Salzsäure ist braun, die Lösung in konz. Schwefelsäure blauviolett.

N; N (+); ·O; $C_{10}H_7$

4. *7-Oxy-1.2-benzo-phenazin* (2-Oxy-naphthophenazin) $C_{16}H_{10}ON_2$, Formel I (vgl. a. No. 5).

Anhydro-[9-phenyl-7-oxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd], 9-Phenyl-1.2-benzo-phenazon-(7) $C_{22}H_{14}ON_2$, Formel II bezw. III. *B.* Aus 9-Phenyl-6-amino-

I. N; N; ·OH II. C_6H_5; N (+); N; ·O III. C_6H_5; N; N; :O

1.2-benzo-phenazon-(7) durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung, Verkochen der Diazoniumsalz-Lösung mit Alkohol und Zusatz von Ammoniak (KEHRMANN, LEVY, *B.* **31**, 3098, 3104). — Rotviolette, kupferglänzende Blättchen (aus Benzol). F: 267°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol mit rotvioletter Farbe. Die alkoh. Lösung fluoresciert schwach rot. Unlöslich in Wasser und Alkalien. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün und wird auf Wasserzusatz braunrot.

7-Oxy-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-7-oxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{22}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Chlorid entsteht durch Lösen von 10-Phenyl-7-oxy-1.2-benzo-phenazim-(6) in Schwefelsäure, Diazotieren, Behandeln der Diazoniumsalz-Lösung mit Alkohol bei Zimmertemperatur und Aussalzen mit Natriumchlorid (KEHRMANN, SCHWARZENBACH, *B.* **41**, 474, 479, 480). Die Base erhält man beim Zusatz von Natriumcarbonat zur wäßr. Lösung des Chlorids (K., SCH.; vgl. a. K., *A.* **414** [1918], 187). — Die Base bildet schwarzblaue Nadeln (aus verd. Alkohol); zersetzt sich oberhalb 300°, ohne zu schmelzen; ist fast unlöslich in Benzol und Äther, schwer löslich in Wasser mit blauvioletter Farbe, leicht in Alkohol mit grünblauer Farbe (K., SCH.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist im durchfallenden Licht in dünner Schicht graugrün, in dicker blauviolett und wird auf Wasserzusatz orangerot (K., SCH.). Verbindet sich mit Essigsäure und Kohlensäure zu orangefarbenen Salzen (K., SCH.). Die Salze mit starken Säuren werden durch Wasser nicht oder kaum hydrolysiert (K., SCH.). — Chlorid. Rotbraune Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser mit dunkelorangeroter Farbe; die Lösung schmeckt bitter (K., SCH.). — Nitrat $C_{22}H_{15}ON_2 \cdot NO_3$. Gelbrote Nadeln (K., SCH.). — $2C_{22}H_{15}ON_2 \cdot Cl + PtCl_4$ (bei 120°). Ziegelrot, krystallinisch. Fast unlöslich in Wasser (K., SCH.).

N; N; ·OH; HO C_6H_5

7-Acetoxy-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-7-acetoxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{24}H_{18}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. — $2C_{24}H_{17}O_2N_2 \cdot Cl + PtCl_4$ (bei 125°). *B.* Beim Behandeln von 10-Phenyl-7-oxy-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat und Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure zur stark verd. Reaktions-Lösung (KEHRMANN, SCHWARZENBACH, *B.* **41**, 481). Ziegelrotes Krystallpulver. Schwer löslich in kaltem Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwarzblau und wird auf Eiszusatz zuerst dunkelgrün, dann orangegelb.

N; N; ·O·CO·CH_3; HO C_6H_5

5. *Derivat des 6(oder des 7)-Oxy-1.2-benzo-phenazins* $C_{16}H_{10}ON_2$.

6(oder 7)-Äthoxy-1.2-benzo-phenazin $C_{18}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Naphthochinon-(1.2) und 3.4-Diamino-phenetol in Eisessig bei 0° (AUTENRIETH, HINSBERG, *B.* **25**, 496). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 186° bis 187°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist im auffallenden Licht grün, im durchfallenden Licht violettrot. — Gibt beim Behandeln mit Zinnchlorür und Salzsäure eine in schwarzvioletten Nadeln krystallisierende Verbindung.

N; N; } O·C_2H_5

6. ***4'-Oxy-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]***[1]) (8-Oxy-naphthophenazin) $C_{16}H_{10}ON_2$, Formel I.

I. [Strukturformel] II. [Strukturformel]

4'-Oxy-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-4'-oxy-[benzo-1'.2':1.2-phenaziniumhydroxyd] $C_{22}H_{16}O_2N_2$, Formel II. *B.* Das Chlorid entsteht aus 6-Oxy-naphthochinon-(1.2) und salzsaurem 2-Amino-diphenylamin (KEHRMANN, *B.* **40**, 1962, 1963). — Das Chlorid liefert bei Einw. von Natriumacetat eine in Äther mit blauer Farbe lösliche Verbindung, wahrscheinlich Anhydro-{9-phenyl-4'-oxy-[benzo-1'.2':1.2-phenaziniumhydroxyd]}. — Chlorid. Rotbraune, grünglänzende Nadeln. Die wäßr. Lösung ist orangegelb. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett. — Nitrat. Grünglänzende, braune Körner. Schwer löslich in Wasser. — $2C_{22}H_{15}ON_2 \cdot Cl + PtCl_4$ (bei 110°). Gelbrotes Krystallpulver.

7. ***5'-Oxy-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]***[1]) (9-Oxy-naphthophenazin) $C_{16}H_{10}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 7-Oxy-naphthochinon-(1.2) mit salzsaurem o-Phenylendiamin in salzsäurehaltigem Alkohol (KEHRMANN, BRUNEL, *B.* **41**, 1836). Beim Kochen des 7-Oxy-naphthochinon-(1.2)-oxims-(1) oder besser seines Zinksalzes mit o-Phenylendiamin in Eisessig + Salzsäure (ULLMANN, HEISLER, *B.* **42**, 4264, 4265). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol), gelbe Nadeln (aus Anilin). F: 285° (K., B.; U., H.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Toluol (U., H.). Die Lösung in sehr verdünnter Natronlauge ist gelblichrot (K., B.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelblichgrüner Farbe, die auf Wasserzusatz über Braun in Rot übergeht (K., B.).

Methyläther $C_{17}H_{12}ON_2 = N_2C_{16}H_9 \cdot O \cdot CH_3$. *B.* Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf 5'-Oxy-[benzo-1'.2':1.2-phenazin] in alkal. Lösung (ULLMANN, HEISLER, *B.* **42**, 4265). — Gelbbraune Nadeln. F: 168°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig und siedendem Alkohol mit blaßgelber Farbe und grüner Fluorescenz.

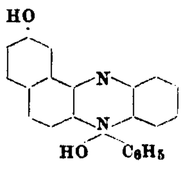
Acetylderivat $C_{18}H_{12}O_2N_2 = N_2C_{16}H_9 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. *B.* Bei kurzem Kochen von 5'-Oxy-[benzo-1'.2':1.2-phenazin] mit Essigsäureanhydrid und wenig Natriumacetat (ULLMANN, HEISLER, *B.* **42**, 4265). — Braungelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 207°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol mit gelber Farbe.

5'-Oxy-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-5'-oxy-[benzo-1'.2':1.2-phenaziniumhydroxyd] $C_{22}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Chlorid entsteht neben wenig 10-Phenyl-5'-oxy-[benzo-1'.2':1.2-phenaziniumchlorid] beim Erhitzen von 7-Oxy-naphthochinon-(1.2) mit salzsaurem 2-Amino-diphenylamin in Alkohol und etwas Salzsäure (KEHRMANN, BRUNEL, *B.* **41**, 1832, 1833). Die Aziniumbase erhält man beim Zusatz von Silberoxyd, Ammoniak, Ammoniumcarbonat oder Natriumcarbonat zur wäßr. Lösung des Chlorids (K., B.). — Die Base wurde nur in Lösung erhalten. Die wäßr. Lösung ist grün. Unlöslich in Äther, etwas löslich in Chloroform mit gelblicher Farbe. Verbindet sich mit Kohlensäure zu einem roten Carbonat. — Das Chlorid liefert bei der Einw. von Anilin in warmem Alkohol 9-Phenyl-7-anilino-5'-oxy-[benzo-1'.2':1.2-phenaziniumchlorid] (Syst. No. 3772). — Chlorid $C_{22}H_{15}ON_2 \cdot Cl$ (bei 120°). Stahlblauglänzende Blättchen (aus salzsäurehaltigem Wasser). Löslich in Wasser und Alkohol mit dunkelroter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelblichgrün. — $2C_{22}H_{15}ON_2 \cdot Cl + PtCl_4$ (bei 120°). Braunviolett, krystallinisch.

5'-Acetoxy-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-5'-acetoxy-[benzo-1'.2':1.2-phenaziniumhydroxyd] $C_{24}H_{18}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Nitrat entsteht beim Erwärmen von 9-Phenyl-5'-oxy-[benzo-1'.2':1.2-phenaziniumchlorid] mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat und Zusatz von Natriumnitrat zur verd. Reaktions-Lösung (KEHRMANN, BRUNEL, *B.* **41**, 1834). — Dichromat $(C_{24}H_{17}O_2N_2)_2Cr_2O_7$ (bei 110°). Rote Nadeln. — Nitrat $C_{24}H_{17}O_2N_2 \cdot NO_3 + H_2O$ (bei 110°). Rotbraune Krystalle (aus Wasser). — $2C_{24}H_{17}O_2N_2 \cdot Cl + PtCl_4 + H_2O$ (bei 110°). Scharlachrotes Krystallpulver. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbgrün und wird auf Zusatz von Eis schmutzig rot.

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.



5'-Oxy-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-5'-oxy-[benzo-1'.2':1.2-phenaziniumhydroxyd] $C_{22}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid. *B.* s. im Artikel 9-Phenyl-5'-oxy-[benzo-1'.2':1.2-phenaziniumhydroxyd] (S. 461). Stahlblauglänzende Krystalle (KEHRMANN, BRUNEL, *B.* **41**, 1836). Sehr leicht löslich in Wasser mit dunkelroter Farbe. Liefert bei der Einw. von Anilin in alkoh. Lösung violettrotes (nicht näher beschriebenes) 10-Phenyl-3-anilino-5'-oxy-[benzo-1'.2':1.2-phenaziniumchlorid]. — $2C_{22}H_{15}ON_2\cdot Cl + PtCl_4$ (bei 120°).

2. Oxy-Verbindungen $C_{17}H_{12}ON_2$.

1. *2-[2-Oxy-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol]*[1]) $C_{17}H_{12}ON_2$, Formel I bezw. II.

1-Äthyl-2-[2-oxy-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] $C_{19}H_{16}ON_2$, Formel III. *B.* Beim Erhitzen von N^2-Äthyl-naphthylendiamin-(1.2) mit Salicylaldehyd auf dem Wasserbad (O. FISCHER, *B.* **26**, 194). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol + Benzol). F: 133°. Schwer löslich in Ligroin und Alkohol, leicht in Äther und Benzol.

1-Phenyl-2-[2-oxy-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] $C_{23}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei mehrfachem Umkrystallisieren von N^2-Phenyl-N^1-salicylal-naphthylendiamin-(1.2) aus heißem Alkohol (O. FISCHER, *B.* **25**, 2830). — Blättchen. F: 175—176°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — $C_{23}H_{16}ON_2 + HCl$. Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser.

1-p-Tolyl-2-[2-oxy-phenyl]-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol] $C_{24}H_{18}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von N^2-p-Tolyl-naphthylendiamin-(1.2) mit Salicylaldehyd in absol. Alkohol auf dem Wasserbad und Umkrystallisieren des roten Reaktionsprodukts aus heißem Alkohol (O. FISCHER, *B.* **25**, 2834). — Gelbgrüne Blättchen. F: 217°. Löslich in Benzol, Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau.

2. *2-[4-Oxy-phenyl]-perimidin* $C_{17}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

2-[4-Methoxy-phenyl]-perimidin $C_{18}H_{14}ON_2$ = $C_{10}H_6<^{N}_{NH}>C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von salzsaurem Naphthylendiamin-(1.8) mit Anisoylchlorid in Benzol (SACHS, STEINER, *B.* **42**, 3678). — Goldgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 205°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und Ligroin, löslich in Methanol, absol. Alkohol, Chloroform und Eisessig. — $C_{18}H_{14}ON_2 + HCl$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Beginnt bei 260° sich zu zersetzen und schmilzt oberhalb 280°.

3. *3-Oxy-7-methyl-1.2-benzo-phenazin, 2-Methyl-α-naphtheurhodol*, Eurhodol (6-Oxy-2-methyl-naphthophenazin) $C_{17}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) mit 3.4-Diamino-toluol (KEHRMANN, *B.* **23**, 2454; ZINCKE, *B.* **25**, 1171, 1179; HOOKER, *Soc.* **63**, 1378, 1385). Beim Erhitzen von 3-Amino-7-methyl-1.2-benzo-phenazin mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure im Rohr auf 180° (WITT, *B.* **19**, 443). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol oder Anilin), mennigrote Krystalle (aus schnell gekühlter Phenol-Lösung). Schmilzt noch nicht bei 265° (Z.; H.). Sublimierbar (W.; H.). Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln (W.; H.) außer in Phenol und Anilin (W.). Löslich in Natronlauge mit orangeroter Farbe (W.; H.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit carminroter Farbe (W.). Färbt tierische Faser orange (W.). — Gibt beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 150—160° 3-Anilino-7-methyl-1.2-benzo-phenazin (Syst. No. 3722) (BASF, D. R. P. 66361; *Frdl.* **3**, 353).

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Äthyläther $C_{19}H_{16}ON_2 = N_2C_{16}H_8(CH_3)\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erwärmen von salzsaurem 3-Amino-7-methyl-1.2-benzo-phenazin mit Äthylnitrit und Alkohol auf dem Wasserbad (WITT, *B.* **19**, 915). — Blaßgelbe Nadeln (aus Eisessig und Alkohol). F: 175°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist carminrot und wird beim Verdünnen orangegelb. — Wird beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge auf hohe Temperatur nicht angegriffen. Ist durch konz. Säuren schwer verseifbar.

4-Chlor-3-oxy-7-methyl-1.2-benzo-phenazin, 5-Chlor-2-methyl-α-naphtheurhodol $C_{17}H_{11}ON_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei kurzem Kochen von 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4) mit salzsaurem 3.4-Diamino-toluol in Essigsäure in Gegenwart von Natriumacetat (HOOKER, *Soc.* **63**, 1379, 1386). — Dunkelrote Nadeln (aus Essigsäure oder Alkohol). Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Leicht löslich in verd. Alkalilauge mit roter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün. — Natriumsalz. Orangefarbene, metallglänzende Blättchen.

Acetylderivat $C_{19}H_{13}O_2N_2Cl = N_2C_{16}H_7Cl(CH_3)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-3-oxy-7-methyl-1.2-benzo-phenazin mit Essigsäureanhydrid (HOOKER, *Soc.* **63**, 1387). — Strohgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 220°.

Anhydro-[10-phenyl-6-chlor-3-oxy-7-methyl-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd], 10-Phenyl-6-chlor-7-methyl-1.2-benzo-phenazon-(3), 3-Chlor-2-methyl-rosindon $C_{23}H_{15}ON_2Cl$, Formel I bezw. II. *B.* Beim Kochen von 10-Phenyl-6-chlor-7-methyl-1.2-benzo-phenaziniumchlorid mit Natriumacetat-Lösung (O. FISCHER, *B.* **34**, 945). — Gelbbraune Nadeln (aus Alkohol), die sich durch wiederholtes Umkrystallisieren oder durch Erhitzen für sich in bronzefarbene Blättchen umwandeln. Sublimiert gegen 300° teilweise unzersetzt. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Ligroin und Äther. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist in durchfallendem Licht rot, in auffallendem blau.

4. ***4-Oxy-6(oder 7)-methyl-1.2-benzo-phenazin, 2(oder 3)-Methyl-β-naphtheurhodol*** (5-Oxy-2(oder 3)-methyl-naphthophenazin) $C_{17}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3.4-Oxido-6(oder 7)-methyl-3.4-dihydro-1.2-benzo-phenazin (Syst. No. 4498) mit Essigsäure oder verd. Salzsäure (ZINCKE, *B.* **25**, 1171, 1179; vgl. Z., *B.* **26**, 617). — Gelbe Nadeln (aus Methanol oder Alkohol). F: 169—170° (Z., *B.* **25**, 1179). Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, löslich in Eisessig mit tiefroter Farbe (Z., *B.* **25**, 1179). — Natriumsalz. Rot; löslich in Alkohol mit violetter Farbe; unlöslich in Natronlauge (Z., *B.* **25**, 1179). — Hydrochlorid. Dunkelrote Nadeln; wird von Wasser hydrolysiert (Z., *B.* **25**, 1179).

5. ***6-Oxy-7-methyl-1.2-benzo-phenazin*** (3-Oxy-2-methyl-naphthophenazin) $C_{17}H_{12}ON_2$, Formel III.

6-Oxy-7-methyl-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6-oxy-7-methyl-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{23}H_{18}O_2N_2$, Formel IV. *Bildung* des salzsauren Salzes bezw. des Anhydrids $C_{23}H_{16}ON_2$ (s. u.). Das salzsaure Salz entsteht bei der Kondensation von Toluchinon-oxim-(4) mit Phenyl-β-naphthylamin in Alkohol und konz. Salzsäure unter Kühlung (O. FISCHER, *B.* **34**, 941). Das Anhydrid erhält man beim Zusatz von Ammoniak zur heißen alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes (F.).

Anhydrid, 10-Phenyl-7-methyl-1.2-benzo-phenazon-(6), 2-Methyl-isorosindon $C_{23}H_{16}ON_2$, Formel V bezw. VI. Rotbraune, metallglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol); F: 258° (O. FISCHER, *B.* **34**, 941, 942). Leicht löslich in Alkohol und Benzol mit fuchsinroter Farbe, schwer in Äther, fast unlöslich in Wasser (F.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dichroitisch (rot und violett) und wird

beim Verdünnen gelb (F.). Die Salze werden durch Wasser oder Alkohol hydrolysiert (F.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid 10-Phenyl-9-acetyl-6-acetoxy-7-methyl-9.10-dihydro-1.2-benzo-phenazin (S. 451) (KEHRMANN, STERN, *B.* **41**, 16). Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid bildet sich 10-Phenyl-6-chlor-7-methyl-1.2-benzo-phenaziniumchlorid (F.). Reagiert nicht mit Hydroxylamin (F., RÖMER, *B.* **40**, 3407). Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid entsteht 10-Phenyl-6-acetoxy-7-methyl-1.2-benzo-phenaziniumacetat (K., ST.). — Salze $C_{23}H_{17}ON_2 \cdot Ac$ bezw. $C_{23}H_{16}ON_2 + HAc$. — $C_{23}H_{16}ON_2 + HCl$ (bei 110°). Hellrote Nadeln (aus verdünntem, salzsäurehaltigem Alkohol) (F.). — $C_{23}H_{16}ON_2 + HNO_3$ (bei 110°). Goldgelbe Spieße (aus Alkohol) (F.). — $2C_{23}H_{16}ON_2 + HCl + AuCl_3$ (bei 140°). Granatrote Prismen (F.). — Eisenchlorid-Doppelsalz. Rote, grünglänzende Tafeln (F.). Unlöslich in Wasser (K., ST.). — $2C_{23}H_{16}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 110°). Orangerote Nadeln (F.).

6-Methoxy-7-methyl-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6-methoxy-7-methyl-1.2-benzophenaziniumhydroxyd $C_{24}H_{20}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. — Jodid $C_{24}H_{19}ON_2 \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methyl-isorosindon mit Methyljodid im Rohr auf 100° (O. FISCHER, *B.* **34**, 945). Grünschimmernde Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser, löslich in absol. Alkohol mit braungelber Farbe, in verd. Alkohol mit hellroter Farbe und grüner Fluorescenz. Gibt beim Behandeln mit alkoh. Kalilauge 3-Methoxy-2-methyl-rosindon (S. 543).

6-Acetoxy-7-methyl-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6-acetoxy-7-methyl-1.2-benzophenaziniumhydroxyd $C_{25}H_{20}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Eisenchlorid-Doppelsalz entsteht beim Behandeln von 10-Phenyl-9-acetyl-6-acetoxy-7-methyl-9.10-dihydro-1.2-benzophenazin mit Eisenchlorid in essigsaurer Lösung (KEHRMANN, STERN, *B.* **41**, 16). Das essigsaure Salz bildet sich bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf 2-Methyl-isorosindon (K., ST., *B.* **41**, 16). — Chlorid. Gelbrote Nadeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. Zersetzt sich in wäßr. Lösung bei Zusatz von Anilin unter Abscheidung von 2-Methyl-isorosindon. — Nitrat. Ziegelrote Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser. — Eisenchlorid-Doppelsalz $C_{25}H_{19}O_2N_2 \cdot Cl + FeCl_3$ (bei 120°). Gelbbraune Tafeln. Leicht löslich in kaltem Wasser mit orangegelber Farbe und gelber Fluorescenz. — $2C_{25}H_{19}O_2N_2 \cdot Cl + PtCl_4$. Feuerrotes Krystallpulver.

6. ***6-Oxy-8-methyl-1.2-benzophenazin*** (3-Oxy-1-methyl-naphthophenazin) $C_{17}H_{12}ON_2$, Formel I.

6-Oxy-8-methyl-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-6-oxy-8-methyl-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd $C_{23}H_{18}O_2N_2$, Formel II. *B.* Das Chlorid entsteht bei der Kondensation von Toluchinon-oxim-(1) mit Phenyl-β-naphthylamin in wenig absol. Alkohol und konz. Salzsäure unter Kühlung (O. FISCHER, *B.* **34**, 947). — Die Salze werden durch Wasser leicht hydrolysiert. — Chlorid $C_{23}H_{17}ON_2 \cdot Cl$ (bei 110°). Braungelbe, metallglänzende Prismen (aus wenig absol. Alkohol + Äther + Salzsäure). — Nitrat $C_{23}H_{17}ON_2 \cdot NO_3$. Bronzeglänzende Prismen (aus verd. Alkohol). — $2C_{23}H_{17}ON_2 \cdot Cl + PtCl_4$. Zinnoberrote Prismen (aus angesäuertem Alkohol).

Anhydrid, 10-Phenyl-8-methyl-1.2-benzo-phenazon-(6), 1-Methyl-isorosindon $C_{23}H_{16}ON_2$, Formel III bezw. IV. Goldbronzeglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol); F: 220° (O. FISCHER, *B.* **34**, 947). Sehr leicht löslich mit fuchsinroter Farbe in Alkohol, Benzol und Chloroform. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett und wird auf Wasserzusatz erst braun, dann rotgelb.

3. 2-Oxy-3-phenyl-1.2-dihydro-5.6-benzo-chinoxalin $C_{18}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

2-Oxy-1.3-diphenyl-1.2-dihydro-5.6-benzo-chinoxalin $C_{24}H_{18}ON_2 = C_{10}H_6 \langle {N{=\!=}C \cdot C_6H_5 \atop N(C_6H_5) \cdot CH \cdot OH}$. Vgl. 1.3-Diphenyl-5.6-benzo-chinoxaliniumhydroxyd, S. 292.

4. Oxy-Verbindungen $C_{25}H_{28}ON_2$.

1. ***α-Oxy-α-phenyl-γ-[3-vinyl-piperidyl-(4)]-α-[chinolyl-(4)]-propan, {β-[3-Vinyl-piperidyl-(4)]-äthyl}-phenyl-[chinolyl-(4)]-carbinol, Phenylcinchotoxol*** $C_{25}H_{28}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Cinchotoxin (Syst. No. 3571) mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (Comanducci, *C.* **1909** I, 1487; *G.* **40** I [1910], 595, 599; vgl. Oddo, *G.* **41** I [1911], 321). — Blättchen (aus Alkohol) von bitterem Geschmack (C.). Bräunt sich bei 100° und schmilzt bei 104—106° zu einer schwärzlichen Flüssigkeit (C.).

2. ***[5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[2-phenyl-1.2-dihydro-chinolyl-(4)]-carbinol*** $C_{25}H_{28}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

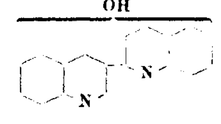
[5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[1-äthyl-2-phenyl-1.2-dihydro-chinolyl-(4)]-carbinol $C_{27}H_{32}ON_2 = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_6(C_6H_5)N\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Cinchonin-Ch-jodäthylat (S. 436) mit Phenylmagnesiumbromid in Äther (Freund, Mayer, *B.* **42**, 4726). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Erweicht bei 120° und schmilzt bei 135°. Leicht löslich in Alkohol, Ligroin, Chloroform und Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser. — Physiologische Wirkung auf Warm- und Kaltblüter: Heinz, *B.* **42**, 4727. — $C_{27}H_{32}ON_2 + HCl$. Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Essigsäure. — $C_{27}H_{32}ON_2 + HBr$. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — $C_{27}H_{32}ON_2 + HI$. Blättchen. Zersetzt sich bei 263°. Unlöslich in Wasser, Ligroin und Äther, leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

14. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-24}ON_2$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{18}H_{12}ON_2$.

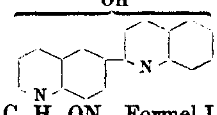
1. ***9-Oxy-2-phenyl-1.8-phenanthrolin*** $C_{18}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verkochen von diazotiertem 9-Amino-2-phenyl-1.8-phenanthrolin (Syst. No. 3723) (Willgerodt, Jablonski, *B.* **33**, 2925). — Gelbrote, krystallinische Masse. F: 168° (unkorr.). Schwer löslich in Alkohol.

2. ***x-Oxy-dichinolyl-(2.3')*** $C_{18}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Dichinolyl-(2.3')-sulfonsäure-(x) (Syst. No. 3707) mit Kaliumhydroxyd auf 200° (Weidel, Gläser, *M.* 7, 313). — Nadeln (aus Xylol). Monoklin (?) (Brezina, *M.* 7, 314). F: 208° (unkorr.). Destilliert nicht unzersetzt. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, leicht in Eisessig. Verbindet sich mit Basen und Säuren. Verbindet sich nur mit einem Mol Methyljodid. — $KC_{18}H_{11}ON_2 + H_2O$. Orangerote Blättchen (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol. Wird durch Wasser hydrolysiert. — $Pb(C_{18}H_{11}ON_2)_2$ (bei 140°). Mikroskopische Blättchen. Unlöslich in Wasser und Alkohol.



Acetylderivat $C_{20}H_{14}O_2N_2 = NC_9H_6\cdot C_9H_5N\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von x-Oxy-dichinolyl-(2.3') mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (Weidel, Gläser, *M.* 7, 316). — Nadeln (aus Alkohol). F: 156—157° (unkorr.). Leicht löslich in siedendem Alkohol, Aceton, Chloroform, Essigester und Benzol.

3. ***x-Oxy-dichinolyl-(2.6')*** $C_{18}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Dichinolyl-(2.6')-sulfonsäure-(x) mit Kaliumhydroxyd auf 220° (Weidel, *M.* 8, 144). — Krystallpulver (aus Alkohol). F: 186—187°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol oder Benzol.



4. ***6-Oxy-dichinolyl-(2.5')*** und ***6-Oxy-dichinolyl-(2.7')*** $C_{18}H_{12}ON_2$, Formel I bezw. II (R = H).

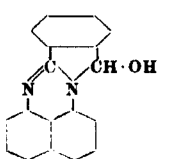
I. R·O· ... N ... N   II. R·O· ... N ... N

6-Methoxy-dichinolyl-(2.5') oder 6-Methoxy-dichinolyl-(2.7') vom Schmelzpunkt 151° $C_{19}H_{14}ON_2$, Formel I oder II (S. 465) (R = CH_3). *B.* Neben dem Isomeren vom Schmelzpunkt 120° (s. u.) beim Erhitzen von 6-Methoxy-2-[3-amino-phenyl]-chinolin mit Glycerin, o-Nitro-phenol und konz. Schwefelsäure (v. MILLER, KINKELIN, *B.* **20**, 1924). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 151°. Destilliert nicht unzersetzt. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Benzol. Die alkoholische und ätherische Lösung fluorescieren blau. — $C_{19}H_{14}ON_2 + 2HCl + 2H_2O$. Gelbe Nädelchen. Wird von Wasser und Alkohol hydrolysiert. Verliert bei 100° das Krystallwasser und 1 Mol HCl. — $C_{19}H_{14}ON_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Nadeln. Wird das Salz in heißer Salzsäure gelöst, so krystallisieren beim Erkalten Nadeln der Zusammensetzung $2C_{19}H_{14}ON_2 + 4HCl + PtCl_4$.

Hydroxymethylat $C_{20}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_{18}H_{11}N_2(CH_3) \cdot OH$. — Jodid $C_{20}H_{17}ON_2 \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen der vorangehenden Verbindung mit Methyljodid im Rohr auf dem Wasserbad (v. M., K., *B.* **20**, 1926). Gelbes Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

6-Methoxy-dichinolyl-(2.5') oder 6-Methoxy-dichinolyl-(2.7') vom Schmelzpunkt 120° $C_{19}H_{14}ON_2$, Formel I oder II (S. 465) (R = CH_3). *B.* s. o. beim Isomeren vom Schmelzpunkt 151°. — Blättchen (aus Äther + Petroläther). F: 120° (v. MILLER, KINKELIN, *B.* **20**, 1926). Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Äther. Die alkoholische und ätherische Lösung fluorescieren blau. — $C_{19}H_{14}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$. Krystallinisch.

5. ***10-Oxy-phthaloperin, Phthaloperinol-(10)*** $C_{18}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel.



Di-[phthaloperinyl-(10)]-äther $C_{36}H_{22}ON_4 = (N_2C_{18}H_{11})_2O$. *B.* Bei der Reduktion von Phthaloperinon-(10) (Syst. No. 3576) in heißem Eisessig mit Zinkstaub (SACHS, *A.* **365**, 120). — Gelb. Zersetzt sich erst bei Rotglut. Löslich in Pyridin und Nitrobenzol, sonst unlöslich.

2. Oxy-Verbindungen $C_{19}H_{14}ON_2$.

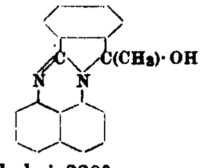
1. ***[Chinolyl-(2)]-[6-oxy-1.4-dihydro-chinolyliden-(4)]-methan*** bezw. ***[1.2-Dihydro-chinolyliden-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-methan*** $C_{19}H_{14}ON_2$, Formel I bezw. II.

[1-Äthyl-chinolin-(2)]-[1-äthyl-6-methoxy-chinolin-(4)]-methincyaninhydroxyd $C_{24}H_{26}O_2N_2$, Formel III, bezw. desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. MILLS, WISHART,

I. N ·CH: NH OH — II. N H :CH· N OH — III. N ·CH: N·C_2H_5 HO C_2H_5 O·CH_3

Soc. **117** [1920], 579; M., POPE, *Photographic J.* **60** [1920], 185. — Jodid $C_{24}H_{25}ON_2 \cdot I$. *B.* Aus Chinaldin-jodäthylat und 6-Methoxy-chinolin-jodäthylat durch Einw. von Kaliumhydroxyd in siedendem Methanol (Höchster Farbw., D.R.P. 167770; *C.* **1906** I, 1128; *Frdl.* **8**, 533). Dunkelgrüne Krystalle. Leicht löslich in Alkohol mit rotvioletter Farbe. Sensibilisierende Wirkung auf photographische Platten: H. F.

2. ***10-Oxy-10-methyl-phthaloperin, 10-Methyl-phthaloperinol-(10)*** $C_{19}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von Phthaloperinon-(10) (Syst. No. 3576) mit Methylmagnesiumjodid in absol. Äther (SACHS, *A.* **365**, 120). — Olivbraune Rhomboeder (aus Alkohol oder Essigester). F: 241°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefgrüner Farbe. — $C_{19}H_{14}ON_2 + HI$. Rote Krystalle (aus Eisessig). F: 324°. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser. — Pikrat $C_{19}H_{14}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$. Braunrote Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 220°.



3. Oxy-Verbindungen $C_{20}H_{16}ON_2$.

1. ***2-Oxy-2.3-diphenyl-1.2-dihydro-chinoxalin*** $C_{20}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

N=C·C_6H_5 / NH—C(C_6H_5)·OH

1-Methyl-2-oxy-2.3-diphenyl-1.2-dihydro-chinoxalin $C_{21}H_{18}ON_2$ = $C_6H_4\langle{}^{N=C \cdot C_6H_5}_{N(CH_3) \cdot C(C_6H_5) \cdot OH}$ s. bei 2.3-Diphenyl-chinoxalin-mono-hydroxymethylat, S. 313.

2-Oxy-1.2.3-triphenyl-1.2-dihydro-chinoxalin $C_{26}H_{20}ON_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}N{=\!=}C\cdot C_6H_5\\ N(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5)\cdot OH\end{matrix}$ sowie sein Chlor- und Nitro-derivat s. bei 2.3-Diphenyl-chinoxalin-mono-hydroxyphenylat, S. 314, 315.

2-Acetoxy-1.2.3-triphenyl-1.2-dihydro-chinoxalin $C_{28}H_{22}O_2N_2$ = $C_6H_4<\begin{matrix}N{=\!=}C\cdot C_6H_5\\ N(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3\end{matrix}$. *B.* Beim Aufkochen von 2.3-Diphenyl-chinoxalin-mono-hydroxyphenylat mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (KEHRMANN, WOULFSON, *B.* **32**, 1044). — Krystallbenzolhaltige Tafeln (aus Benzol), die an der Luft langsam zerfallen; gelbe, grün fluorescierende Körner (aus Alkohol). Löslich in siedendem Alkohol und Benzol mit gelber Farbe und hellgrüner Fluorescenz. Salzsäure färbt die alkoh. Lösung blutrot bezw. scheidet rote Krystalle des Hydrochlorids ab, welche durch Wasser zerlegt werden.

2. ***7-Oxy-2.3-diphenyl-1.2-dihydro-chinoxalin*** $C_{20}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

HO· [Benzolring] N=C·C₆H₅ / NH—CH·C₆H₅

7-Äthoxy-1.2.3-triphenyl-1.2-dihydro-chinoxalin $C_{28}H_{24}ON_2$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3<\begin{matrix}N{=\!=}C\cdot C_6H_5\\ N(C_6H_5)\cdot CH\cdot C_6H_5\end{matrix}$. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-3-anilino-phenol-äthyläther (Bd. XIII, S. 564) mit Benzoin im mit CO_2 gefüllten Rohr auf 180° (JACOBSON, W. FISCHER, *B.* **25**, 1009). — Gelbe Prismen (aus Ligroin). F: 126—128°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in Alkohol und Ligroin. Die verdünnte alkoholische Lösung fluoresciert gelbgrün. — Liefert beim Erhitzen mit Ferrichlorid in alkoholisch-wäßriger Lösung das Ferrichlorid-Doppelsalz des 6-Äthoxy-2.3-diphenyl-chinoxalin-chlorphenylats-(4) (S. 470).

3. ***[6-Methyl-chinolyl-(2)]-[6-oxy-1.4-dihydro-chinolyliden-(4)]-methan*** bezw. ***[6-Methyl-1.2-dihydro-chinolyliden-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-methan*** $C_{20}H_{16}ON_2$, Formel I bezw. II.

I. CH₃·[Chinolin]N·CH:[NH, OH]   II. CH₃·[Chinolin]NH:CH·[N, OH]   III. CH₃·[Chinolin]N(HO)(C₂H₅)·CH:[N·C₂H₅, O·CH₃]

[1-Äthyl-6-methyl-chinolin-(2)]-[1-äthyl-6-methoxy-chinolin-(4)]-methincyaninhydroxyd $C_{25}H_{28}O_2N_2$, Formel III, bezw. desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. MILLS, WISHART, *Soc.* **117** [1920], 579; M., POPE, *Photographic J.* **60** [1920], 185. — Jodid $C_{25}H_{27}ON_2\cdot I$. *B.* Bei der Einw. von 2.6-Dimethyl-chinolin-jodäthylat auf 6-Methoxy-chinolin-jodäthylat in siedender alkoholischer Kalilauge (Höchster Farbw., D. R. P. 167770; *C.* **1906** I, 1128; *Frdl.* **8**, 533). Braune Blättchen (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol mit rotvioletter Farbe. Sensibilisierende Wirkung: H. F.

4. ***[6-Oxy-chinolyl-(2)]-[6-methyl-1.4-dihydro-chinolyliden-(4)]-methan*** bezw. ***[6-Oxy-1.2-dihydro-chinolyliden-(2)]-[6-methyl-chinolyl-(4)]-methan*** $C_{20}H_{16}ON_2$, Formel IV bezw. V.

IV. HO·[Chinolin]N·CH:[NH, CH₃]   V. HO·[Chinolin]NH:CH·[N, CH₃]   VI. CH₃·O·[Chinolin]N(HO)(CH₃)·CH:[N·CH₃, CH₃]

[1-Methyl-6-methoxy-chinolin-(2)]-[1.6-dimethyl-chinolin-(4)]-methincyaninhydroxyd $C_{23}H_{24}O_2N_2$, Formel VI, bezw. desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. MILLS, WISHART, *Soc.* **117** [1920], 579; M., POPE, *Photographic J.* **60** [1920], 185. — Jodid $C_{23}H_{23}ON_2\cdot I$. *B.* Bei der Umsetzung von 6-Methyl-chinolin-jodmethylat mit nicht näher beschriebenem 6-Methoxy-chinaldin-jodmethylat in siedender methylalkoholischer Kalilauge (Höchster Farbw., D. R. P. 167770; *C.* **1906** I, 1128; *Frdl.* **8**, 533). Kupferglänzende Krystalle. Schwer löslich in absolutem, leicht in heißem verdünntem Alkohol mit rotvioletter Farbe. Sensibilisierende Wirkung auf photographische Platten: H. F.

[1-Äthyl-6-methoxy-chinolin-(2)]-[1-äthyl-6-methyl-chinolin-(4)]-methincyaninhydroxyd $C_{25}H_{28}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. MILLS, WISHART, *Soc.* **117** [1920], 579; M., POPE, *Photographic J.* **60** [1920], 185. — Jodid $C_{25}H_{27}ON_2\cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von nicht näher beschriebenem 6-Methyl-

CH₃·O·[Chinolin]N(HO)(C₂H₅)·CH:[N·C₂H₅, CH₃]

chinolin-jodäthylat mit 6-Methoxy-chinaldin-jodäthylat in methylalkoholischer Kalilauge (Höchster Farbw., D. R. P. 167770; *C.* **1906** I, 1128; *Frdl.* **8**, 533). Grüne Nadeln (aus Alkohol). Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol mit rotvioletter Farbe, leicht in Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol. Sensibilisierende Wirkung auf photographische Platten: H. F.

[1-Äthyl-6-äthoxy-chinolin-(2)]-[1-äthyl-6-methyl-chinolin-(4)]-methincyaninhydroxyd $C_{26}H_{30}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. Zur Konstitution vgl. MILLS, WISHART, *Soc.* **117** [1920], 579; M., POPE, *Photographic J.* **60** [1920], 185. — Jodid $C_{26}H_{29}ON_2 \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von nicht näher beschriebenem 6-Methyl-chinolin-jodäthylat mit 6-Äthoxy-chinaldin-jodäthylat in methylalkoholischer Kalilauge (Höchster Farbw., D. R. P. 167770; *C.* **1906** I, 1128; *Frdl.* **8**, 533). Schwarzgrüne Krystalle. Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform mit rotvioletter Farbe. Sensibilisierende Wirkung auf photographische Platten: H. F.

[Formel: $C_2H_5 \cdot O$-Chinolinring mit N, HO, C_2H_5; $\cdot CH:$ Chinolinring mit $N \cdot C_2H_5$ und CH_3]

5. ***10-Oxy-10-äthyl-phthaloperin, 10-Äthyl-phthaloperinol-(10)*** $C_{20}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Phthaloperinon-(10) (Syst. No. 3576) und Äthylmagnesiumbromid in Äther (SACHS, *A.* **365**, 122). — F: 243°.

[Formel: Benzolring, C, $C(C_2H_5) \cdot OH$, N, N, Naphthalinring]

4. Oxy-Verbindungen $C_{21}H_{18}ON_2$.

1. ***2-Oxy-2.4.5-triphenyl-Δ^4-imidazolin*** $C_{21}H_{18}ON_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \cdot NH \\ C_6H_5 \cdot \overset{\|}{C} \cdot NH \end{matrix} \rangle C(C_6H_5) \cdot OH$.

1.3-Dibenzyl-2-benzoyloxy-2.4.5-triphenyl-Δ^4-imidazolin $C_{42}H_{34}O_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \\ C_6H_5 \cdot \overset{\|}{C} \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \end{matrix} \rangle C(C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Das Benzoat entsteht bei der Einw. von Benzoesäure auf eine Lösung von N.N'-Dibenzyl-lophiniumhydroxyd (S. 319) in Benzol (JAPP, DAVIDSON, *Soc.* **67**, 41). — Tafeln. F: 180°. — Benzoat $C_{42}H_{34}O_2N_2 + C_7H_6O_2$. Nadeln (aus Benzol). F: 175,5°. Schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol.

1-[ms-Oxy-desyl]-2-oxy-2.4.5-triphenyl-Δ^4-imidazolin, Imabenzil $C_{35}H_{28}O_3N_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C{-}NH \\ C_6H_5 \cdot \overset{\|}{C}{-}N \end{matrix} \rangle C(C_6H_5) \cdot OH$; $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(OH) \cdot C_6H_5$ (am N) s. Bd. VII, S. 756.

2. ***3-Oxy-6-methyl-2.3-diphenyl-3.4-dihydro-chinoxalin*** $C_{21}H_{18}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: CH_3-Benzolring, NH–$C(C_6H_5) \cdot OH$, $N{=}C \cdot C_6H_5$]

4-p-Tolyl-3-oxy-6-methyl-2.3-diphenyl-3.4-dihydro-chinoxalin $C_{28}H_{24}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_3 \langle \begin{matrix} N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C(C_6H_5) \cdot OH \\ N{=\!=\!=}C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ s. 4-p-Tolyl-6-methyl-2.3-diphenyl-chinoxaliniumhydroxyd, S. 320.

4-[2-Äthoxy-phenyl]-3-oxy-6-methyl-2.3-diphenyl-3.4-dihydro-chinoxalin $C_{29}H_{26}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3 \langle \begin{matrix} N(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot C(C_6H_5) \cdot OH \\ N{=\!=\!=}C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ s. 4-[2-Äthoxy-phenyl]-6-methyl-2.3-diphenyl-chinoxaliniumhydroxyd, S. 320.

4-[4-Dimethylamino-phenyl]-3-oxy-6-methyl-2.3-diphenyl-3.4-dihydro-chinoxalin $C_{29}H_{27}ON_3 = CH_3 \cdot C_6H_3 \langle \begin{matrix} N[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] \cdot C(C_6H_5) \cdot OH \\ N{=\!=\!=}C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ s. 4-[4-Dimethylamino-phenyl]-6-methyl-2.3-diphenyl-chinoxaliniumhydroxyd, S. 320.

5. 3-Oxy-6(oder 7)-methyl-4-[γ.γ-dimethyl-allyl]-1.2-benzo-phenazin bezw. **6(oder 7)-Methyl-4-[γ.γ-dimethyl-allyl]-1.2-benzo-phenazon-(3)** $C_{22}H_{20}ON_2$, Formel I bezw. II (Methyllapeurhodon). *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen von Lapachol (Bd. VIII, S. 326) mit salzsaurem asymm. o-Toluylendiamin in Eisessig in

(Formeln I, II, III)

Gegenwart von Natriumacetat (HOOKER, *Soc.* **63**, 1383). — Dunkelrote Täfelchen oder Prismen (aus Alkohol). F: 153,5—154,5°. Löslich in Essigsäure mit intensiv carminroter Farbe; in anderen organischen Lösungsmitteln ist die Farbe weniger intensiv. — Wird beim Auflösen in konz. Schwefelsäure in Methyllapazin (Formel III; Syst. No. 4499) übergeführt.

15. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-26}ON_2$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{20}H_{14}ON_2$.

1. *5-Oxy-2.3-diphenyl-chinoxalin* $C_{20}H_{14}ON_2$, Formel IV (R = H).

(Formel IV)

5-Methoxy-2.3-diphenyl-chinoxalin $C_{21}H_{16}ON_2$, Formel IV (R = CH_3). *B.* Bei der Reduktion von 2.3-Dinitro-anisol mit Zinn und Salzsäure und Erhitzen des (nicht näher beschriebenen) 2.3-Diamino-anisol-hydrochlorids mit Benzil in Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat (MELDOLA, EYRE, *Soc.* **81**, 992). — Nadeln (aus Alkohol). F: 191°. Löslich in Benzol, Essigsäure und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser; löslich in konz. Salzsäure mit hellgelber Farbe.

2. *6-Oxy-2.3-diphenyl-chinoxalin* $C_{20}H_{14}ON_2$, Formel V (R = H). *B.* Aus salzsaurem 3.4-Diamino-phenol und Benzil in absol. Alkohol auf dem Wasserbad (BERTELS, *B.* **37**, 2279). Beim Erhitzen von 6-Äthoxy-2.3-diphenyl-chinoxalin mit konz. Salzsäure im Rohr auf 160—180° (AUTENRIETH, HINSBERG, *B.* **25**, 495). — Prismen (aus Alkohol), Krystalle (aus Benzol). F: 251° bis 252° (B.), 251° (AU., H.). Sublimierbar (AU., H.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in Wasser (AU., H.). Die Salze mit Säuren und mit Alkalien sind farbig (B.).

(Formel V)

6-Methoxy-2.3-diphenyl-chinoxalin $C_{21}H_{16}ON_2$, Formel V (R = CH_3). *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-4-amino-phenol-methyläther (Bd. XIII, S. 521) mit Zinkstaub in Eisessig und etwas Salzsäure und Erhitzen des entstandenen 3.4-Diamino-anisols mit Benzil in essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad (MELDOLA, EYRE, *Soc.* **81**, 991). — Ockerfarbene Nadeln (aus Alkohol). F: 154—155°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol; löslich in konz. Salzsäure mit orangeroter Farbe, die beim Verdünnen in Gelb umschlägt.

6-Äthoxy-2.3-diphenyl-chinoxalin $C_{22}H_{18}ON_2$, Formel V (R = C_2H_5). *B.* Beim Kochen von 3.4-Diamino-phenol-äthyläther in alkoh. Lösung mit Benzil (AUTENRIETH, HINSBERG, *B.* **25**, 494). — Nadeln (aus Alkohol). F: 150°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, fast unlöslich in Wasser. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist tiefrot.

6-Methoxy-2.3-diphenyl-chinoxalin-hydroxyphenylat-(4), 6-Methoxy-2.3.4-triphenyl-chinoxaliniumhydroxyd bezw. **2-Oxy-7-methoxy-1.2.3-triphenyl-1.2-dihydro-chinoxalin** $C_{27}H_{22}O_2N_2$, Formel VI bezw. VII. Die Konstitution der Base entspricht der Formel VII, die der Salze der Formel VI. — *B.* Das Chlorid entsteht beim

(Formeln VI, VII)

Kochen von salzsaurem 4-Amino-3-anilino-phenol-methyläther mit Benzil in Alkohol; man erhält die freie Base beim Behandeln des Chlorids mit Ammoniak (JACOBSON, JAENICKE, MEYER, *B.* **29**, 2682). — Gelbe Stäbchen (aus Alkohol). F: 163—165°. Leicht löslich in Alkohol (mit starker Fluorescenz) und in Äther, schwerer in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroin; löst sich in konz. Salzsäure mit orangeroter, in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe.

6-Äthoxy-2.3-diphenyl-chinoxalin-hydroxyphenylat-(4), 6-Äthoxy-2.3.4-triphenyl-chinoxaliniumhydroxyd bezw. **2-Oxy-7-äthoxy-1.2.3-triphenyl-1.2-dihydro-chinoxalin** $C_{28}H_{24}O_2N_2$, Formel I bezw. II. Die Konstitution der Base entspricht der Formel II, die der Salze der Formel I. — *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von 4-Amino-

I. $C_2H_5 \cdot O \cdot$ [Chinoxalinring mit N(OH)(C_6H_5), $\cdot C_6H_5$, $\cdot C_6H_5$] II. $C_2H_5 \cdot O \cdot$ [Ring mit N(C_6H_5)—$C(C_6H_5) \cdot OH$, N=$C \cdot C_6H_5$]

3-anilino-phenol-äthyläther (Bd. XIII, S. 564) mit Benzil in Alkohol in Gegenwart von Salzsäure (JACOBSON, W. FISCHER, *B.* **25**, 1010). Das Ferrichlorid-Doppelsalz entsteht beim Erhitzen von 7-Äthoxy-1.2.3-triphenyl-1.2-dihydro-chinoxalin (S. 467) mit Ferrichlorid in alkoholisch-wäßriger Lösung (J., F.). Man erhält die freie Base beim Behandeln des Chlorids mit Ammoniak (J., F.). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 145°. Mäßig löslich in Alkohol, leicht in Äther und Benzol, schwer in Ligroin. Die alkoh. Lösung fluoresciert gelbgrün. Löslich in konz. Salzsäure mit orangeroter, in konz. Schwefelsäure mit tiefhimbeerroter Farbe.

4-[3-Brom-phenyl]-6-äthoxy-2.3-diphenyl-chinoxaliniumhydroxyd bezw. **1-[3-Brom-phenyl]-2-oxy-7-äthoxy-2.3-diphenyl-1.2-dihydro-chinoxalin** $C_{28}H_{23}O_2N_2Br$, Formel III bezw. IV. Die Konstitution der Base entspricht der Formel IV, die der Salze der Formel III. — *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von salzsaurem 3′-Brom-

III. $C_2H_5 \cdot O \cdot$ [Chinoxalinring mit N(OH)(C_6H_4Br), $\cdot C_6H_5$, $\cdot C_6H_5$] IV. $C_2H_5 \cdot O \cdot$ [Ring mit N(C_6H_4Br)—$C(C_6H_5) \cdot OH$, N=$C \cdot C_6H_5$]

3-äthoxy-6-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 565) mit Benzil in Alkohol; man zersetzt es mit Ammoniak (JACOBSON, FRANZ, ZAAR, *B.* **36**, 3868). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 166—169°. Löslich in Alkohol, Äther und Ligroin; die verd. Lösung in Alkohol fluoresciert grüngelb, die Fluorescenz verschwindet auf Zusatz von Mineralsäure. Löslich in konz. Schwefelsäure mit carminroter Farbe.

4-o-Tolyl-6-äthoxy-2.3-diphenyl-chinoxaliniumhydroxyd bezw. **1-o-Tolyl-2-oxy-7-äthoxy-2.3-diphenyl-1.2-dihydro-chinoxalin** $C_{29}H_{26}O_2N_2$, Formel V bezw. VI. Die Konstitution der Base entspricht der Formel VI, die der Salze der Formel V. — *B.* Das Chlorid

V. $C_2H_5 \cdot O \cdot$ [Chinoxalinring mit N(OH)($C_6H_4 \cdot CH_3$), $\cdot C_6H_5$, $\cdot C_6H_5$] VI. $C_2H_5 \cdot O \cdot$ [Ring mit N($C_6H_4 \cdot CH_3$)—$C(C_6H_5) \cdot OH$, N=$C \cdot C_6H_5$]

entsteht beim Erhitzen von salzsaurem 3′-Äthoxy-6′-amino-2-methyl-diphenylamin (Bd. XIII, S. 565) mit Benzil in Alkohol; man zersetzt es mit Ammoniak (JACOBSON, FRANZ, ZAAR, *B.* **36**, 3863). — Gelbe Tafeln. F: 172°. Leicht löslich in Benzol, Äther und heißem Alkohol; löslich in konz. Salzsäure mit orangeroter, in konz. Schwefelsäure mit himbeerroter Farbe.

4-m-Tolyl-6-äthoxy-2.3-diphenyl-chinoxaliniumhydroxyd bezw. **1-m-Tolyl-2-oxy-7-äthoxy-2.3-diphenyl-1.2-dihydro-chinoxalin** $C_{29}H_{26}O_2N_2$, Formel V bezw. VI (s. o.). Die Konstitution der Base entspricht der Formel VI, die der Salze der Formel V. — *B.* Das Chlorid entsteht beim Erhitzen von salzsaurem 3′-Äthoxy-6′-amino-3-methyl-diphenylamin (Bd. XIII, S. 565) mit Benzil in Alkohol; man zersetzt mit Ammoniak (JACOBSON, *A.* **287**, 134, 171). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 176°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Ligroin und Eisessig; die alkoh. Lösung fluoresciert grüngelb; die Lösung in konz. Salzsäure ist orangerot, die Lösung in konz. Schwefelsäure kirschrot.

4-p-Tolyl-6-äthoxy-2.3-diphenyl-chinoxaliniumhydroxyd bezw. **1-p-Tolyl-2-oxy-7-äthoxy-2.3-diphenyl-1.2-dihydro-chinoxalin** $C_{29}H_{26}O_2N_2$, Formel V bezw. VI (s. o.). Die Konstitution der Base entspricht der Formel VI, die der Salze der Formel V. — *B.* Das Chlorid entsteht beim Behandeln von 4′-Äthoxy-4-methyl-hydrazobenzol (Bd. XV, S. 598) mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholisch-wäßriger Lösung unter Kühlung und Kochen des entstandenen 3′-Äthoxy-6′-amino-4-methyl-diphenylamin-hydrochlorids (vgl. FREUND, Diss. [Heidelberg 1896], S. 14) mit Benzil in Alkohol; man zersetzt mit Ammoniak (JACOBSON, *A.* **287**, 134, 178). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 144—146°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Ligroin, schwerer in Alkohol. Die verd. Lösung in Alkohol fluoresciert grünlichgelb. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit carminroter Farbe.

3. *Derivat des 6(oder 11)-Oxy-9.10(oder 9.11)-dihydro-1.2;3.4-dibenzo-phenazins* $C_{20}H_{14}ON_2$.

10 (oder 9)-Phenyl-6 (oder 11)-oxy-9.10(oder 9.11)-dihydro-1.2;3.4-dibenzo-phenazin $C_{26}H_{18}ON_2$, Formel I bezw. II, s. S. 327.

I. [Strukturformel: NH, N, ·OH, C_6H_5] II. [Strukturformel: C=N, C, N, OH, C_6H_5]

2. Oxy-Verbindungen $C_{21}H_{16}ON_2$.

1. *4.5-Diphenyl-2-[4-oxy-phenyl]-imidazol*, p-Oxy-lophin $C_{21}H_{16}ON_2$ = $C_6H_5 \cdot C—N \atop C_6H_5 \cdot C \cdot NH$ $>C \cdot C_6H_4 \cdot OH$. *B.* Beim Erhitzen eines Gemenges von Benzil, p-Oxy-benzaldehyd und konzentriertem wäßrigem Ammoniak unter Druck (JAPP, ROBINSON, *B.* **15**, 1269). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 254—255° und nach dem Wiedererstarren bei 258—259°. Leicht löslich in heißer verdünnter Natronlauge. — Liefert bei der Zinkstaub-Destillation Lophin.

Acetylderivat $C_{23}H_{18}O_2N_2 = C_{21}H_{15}ON_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Nadeln. F: 229° (J., R., *B.* **15**, 1269).

2. *7-Oxy-5-methyl-2.3-diphenyl-chinoxalin* $C_{21}H_{16}ON_2$, Formel III.

1-p-Tolyl-7-äthoxy-5-methyl-2.3-diphenyl-chinoxaliniumhydroxyd bezw. **1-p-Tolyl-2-oxy-7-äthoxy-5-methyl-2.3-diphenyl-1.2-dihydro-chinoxalin** $C_{30}H_{28}O_2N_2$, Formel IV bezw. V. Die Konstitution der Base entspricht der Formel V, die der Salze der Formel IV. — *B.* Man behandelt 4-Äthoxy-2.4'-dimethyl-azobenzol (Bd. XVI, S. 135) in Alkohol mit Zinn und Salzsäure, isoliert aus dem erhaltenen Basengemisch mittels fraktionierter Destillation unter 80 mm Druck das (nicht näher beschriebene) 5-Äthoxy-2-amino-3.4'-dimethyl-diphenylamin und kondensiert dessen Hydrochlorid mit Benzil in siedendem Alkohol; man zersetzt das entstandene Chlorid mit Ammoniak (JACOBSON, *A.* **287**, 209). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 178—179°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther und Benzol; löslich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe.

III. [Strukturformel: CH_3, HO·, N, N, ·C_6H_5, ·C_6H_5] IV. [Strukturformel: CH_3, $C_2H_5 \cdot O$·, N, N, ·C_6H_5, ·C_6H_5, HO, $C_6H_4 \cdot CH_3$] V. [Strukturformel: CH_3, $C_2H_5 \cdot O$·, N=C·C_6H_5, N—C(C_6H_5)·OH, $C_6H_4 \cdot CH_3$]

3. *7-Oxy-6-methyl-2.3-diphenyl-chinoxalin* $C_{21}H_{16}ON_2$, Formel VI.

7-Äthoxy-6-methyl-2.3-diphenyl-chinoxalin-hydroxyphenylat-(1), 7-Äthoxy-6-methyl-1.2.3-triphenyl-chinoxaliniumhydroxyd bezw. **2-Oxy-7-äthoxy-6-methyl-1.2.3-triphenyl-1.2-dihydro-chinoxalin** $C_{29}H_{26}O_2N_2$, Formel VII bezw. VIII. Die Konstitution der Base entspricht der Formel VIII, die der Salze der Formel VII. — *B.* Das Chlorid entsteht beim Kochen von salzsaurem 4-Amino-5-anilino-o-kresol-äthyläther (Bd. XIII, S. 588) mit Benzil in Alkohol; man zersetzt mit Ammoniak (JACOBSON, *A.* **287**, 134, 150). — Citronengelbe Blätter (aus Alkohol). F: 136°. Sehr leicht löslich in Äther, schwerer in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Ligroin; die Lösung in konz. Salzsäure ist orangerot, die Lösung in konz. Schwefelsäure kirschrot.

VI. [Strukturformel: CH_3·, HO·, N, N, ·C_6H_5, ·C_6H_5] VII. [Strukturformel: CH_3·, $C_2H_5 \cdot O$·, N, N, ·C_6H_5, ·C_6H_5, HO, C_6H_5] VIII. [Strukturformel: CH_3·, $C_2H_5 \cdot O$·, N=C·C_6H_5, N—C(C_6H_5)·OH, C_6H_5]

1-o-Tolyl-7-äthoxy-6-methyl-2.3-diphenyl-chinoxaliniumhydroxyd bezw. **1-o-Tolyl-2-oxy-7-äthoxy-6-methyl-2.3-diphenyl-1.2-dihydro-chinoxalin** $C_{30}H_{28}O_2N_2$, Formel IX bezw. X. Die Konstitution der Base entspricht der Formel X, die der Salze der Formel IX. — *B.* Das Chlorid entsteht beim Kochen von salzsaurem 4-Amino-5-o-toluidino-

IX. [Strukturformel: CH_3·, $C_2H_5 \cdot O$·, N, N, ·C_6H_5, ·C_6H_5, HO, $C_6H_4 \cdot CH_3$] X. [Strukturformel: CH_3·, $C_2H_5 \cdot O$·, N=C·C_6H_5, N—C(C_6H_5)·OH, $C_6H_4 \cdot CH$]

o-kresol-äthyläther (Bd. XIII, 589) mit Benzil in Alkohol; man zersetzt mit Ammoniak (JACOBSON, *A.* **287**, 134, 191). — Gelbe Nädelchen (aus Alkohol). F: 153°. Löslich in heißem Alkohol; die alkoh. Lösung fluoresciert stark; auch die Lösungen in Äther und Benzol zeigen Fluorescenz. Die Lösung in konz. Salzsäure ist orangerot, die Lösung in konz. Schwefelsäure himbeerrot.

1-m-Tolyl-7-äthoxy-6-methyl-2.3-diphenyl-chinoxaliniumhydroxyd bezw. **1-m-Tolyl-2-oxy-7-äthoxy-6-methyl-2.3-diphenyl-1.2-dihydro-chinoxalin** $C_{30}H_{28}O_2N_2$, Formel IX bezw. X, S. 471. Die Konstitution der Base entspricht der Formel X, die der Salze der Formel IX. — *B.* Analog der vorangehenden Verbindung aus 4-Amino-5-m-toluidino-o-kresol-äthyläther (Bd. XIII, S. 589) (JACOBSON, *A.* **287**, 197). — Gelbe Stäbchen (aus Alkohol). F: 137,5—140°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Die alkoh. Lösung fluoresciert grüngelb. Löslich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe.

1-p-Tolyl-7-äthoxy-6-methyl-2.3-diphenyl-chinoxaliniumhydroxyd bezw. **1-p-Tolyl-2-oxy-7-äthoxy-6-methyl-2.3-diphenyl-1.2-dihydro-chinoxalin** $C_{30}H_{28}O_2N_2$, Formel IX bezw. X, S. 471. Die Konstitution der Base entspricht der Formel X, die der Salze der Formel IX. — *B.* Analog der vorangehenden Verbindung aus 4-Amino-5-p-toluidino-o-kresol-äthyläther (Bd. XIII, S. 589) (JACOBSON, *A.* **287**, 202). — Gelbe Nadeln. F: 146° bis 149°. Löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol. Die alkoh. Lösung fluoresciert gelbgrün. Löslich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter Farbe.

16. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-28}ON_2$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{20}H_{12}ON_2$.

1. ***3-Oxy-1.2;7.8-dibenzo-phenazin*** $C_{20}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 3-Amino-1.2;7.8-dibenzophenazin (Syst. No. 3725) (O. FISCHER, ALBERT, *B.* **29**, 2090), von 3-Anilino-1.2;7.8-dibenzo-phenazin (F., HEPP, *A.* **272**, 349) oder von 3-β-Naphthylamino-1.2;7.8-dibenzo-phenazin (F., A., *B.* **29**, 2088) mit Eisessig und konz. Salzsäure im Rohr auf 200—250°. — Hellgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol oder Äthylbenzoat). Schmilzt nicht bis 380° (F., A.). Sehr schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln; die Lösung in Äthylbenzoat fluoresciert blau; die Lösung in Eisessig ist gelbrot und fluoresciert schwach grünlich (F., A.). — Liefert bei der Zinkstaub-Destillation 1.2;7.8-Dibenzo-phenazin (F., H.; F., A.). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist im auffallenden Licht blau, im durchfallenden rot (F., A.). — Natriumsalz. Goldglänzende Nadeln. Sehr schwer löslich (F., A.). — Hydrochlorid. Dunkelrote Nadeln (F., H.).

N N ·OH

Anhydro-[10-äthyl-3-oxy-1.2;7.8-dibenzo-phenaziniumhydroxyd], 10-Äthyl-1.2;7.8-dibenzo-phenazon-(3) („Äthyldinaphthoaposafranon") $C_{22}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. chinoide Form. *B.* Durch Erhitzen von Anhydro-[10-äthyl-3-anilino-1.2;7.8-dibenzo-phenaziniumhydroxyd] (Syst. No. 3725) mit Eisessig und konz. Salzsäure im Rohr auf 210° (O. FISCHER, HEPP, *B.* **31**, 2488). — Goldglänzende Nadeln (aus verd. Alkohol). Verwandelt sich beim Trocknen im Xylolbad in ein bordeauxrotes Pulver. F: 247°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol mit rosenroter Farbe und feuerroter Fluorescenz. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist im auffallenden Licht blau, im durchfallenden rot. — Hydrochlorid. Rote Krystalle. Schwer löslich in Wasser; wird durch heißes Wasser allmählich hydrolysiert. Die Lösung in Alkohol ist rot und wird auf Zusatz von konz. Salzsäure gelb.

N + N ·O C_2H_5

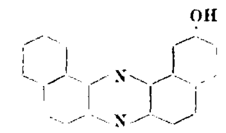
Anhydro-[10-phenyl-3-oxy-1.2;7.8-dibenzo-phenaziniumhydroxyd], 10-Phenyl-1.2;7.8-dibenzo-phenazon-(3), Naphthindon (Dinaphthoaposafranon, Naphthorosindon) $C_{26}H_{16}ON_2$, Formel I bezw. II. *B.* Beim Erhitzen von Anhydro-[10-phenyl-3-amino-1.2;7.8-dibenzo-phenaziniumhydroxyd] (Syst. No. 3725) (O. FISCHER, HEPP, *A.* **272**, 333) oder von Anhydro-[10-phenyl-3-anilino-1.2;7.8-dibenzo-phenaziniumhydroxyd] (F., H., *A.* **256**, 249; **262**, 241 Anm. 2) mit Eisessig und konz. Salzsäure im Rohr auf 200°. — Rote, metallglänzende Tafeln (aus Cumol). F: 295° (F., H., *A.* **256**, 249; **272**, 333). — Gibt bei der Zinkstaub-Destillation 1.2;7.8-Dibenzo-phenazin (F., H., *A.* **256**, 249; **262**, 241 Anm. 2; **272**, 333). Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid 10-Phenyl-3-chlor-1.2;7.8-dibenzo-phenazinium-

I. N + N ·O⁻ C_6H_5 II. N N :O C_6H_5

chlorid (S. 325) (F., H., *B.* **33**, 1497). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau (F., H., *A.* **272**, 333).

Anhydro-[10-α-naphthyl-3-oxy-1.2; 7.8-dibenzo-phenaziniumhydroxyd], 10-α-Naphthyl-1.2;7.8-dibenzo-phenazon-(3) („Naphthylnaphthindon") $C_{30}H_{18}ON_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. chinoide Form. *B.* Beim Erhitzen von Anhydro-[10-α-naphthyl-3-amino-1.2;7.8-dibenzo-phenaziniumhydroxyd] (Syst. No. 3725) mit Eisessig und konz. Salzsäure im Rohr auf 220° (O. FISCHER, HEPP, *A.* **286**, 234). — Mattgrüne Prismen (aus Alkohol). Löslich in Alkohol mit roter Fluorescenz. — Gibt bei der Zinkstaub-Destillation 1.2;7.8-Dibenzo-phenazin. — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaugrün und wird beim Verdünnen erst gelb, dann unter Ausscheidung roter Flocken rosa.

2. ***5′-Oxy-[dibenzo-1′.2′:1.2; 1″.2″:7.8-phenazin]*** [1]) $C_{20}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Benzolazo-naphthylamin-(2) und 2.7-Dioxy-naphthalin beim Erhitzen auf 190—240° (ULLMANN, ANKERSMIT, *B.* **38**, 1819). — Grüngelbe Nadeln (aus Anilin). F: 301°. Unlöslich in Benzol und Toluol, sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Chloroform mit blaßgelber Farbe und schwacher grüner Fluorescenz, löslich in Eisessig mit orangegelber Farbe, leicht löslich in siedendem Anilin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit violettblauer Farbe; die Lösung wird beim Verdünnen erst rotbraun, dann unter Ausscheidung roter Nadeln farblos. Löslich in verd. Natronlauge mit gelber Farbe.



3. ***3-Oxy-1.2:5.6-dibenzo-phenazin*** $C_{20}H_{12}ON_2$, Formel I.

3-Oxy-1.2; 5.6-dibenzo-phenazin-hydroxyphenylat-(9), 9-Phenyl-3-oxy-1.2;5.6-dibenzo-phenaziniumhydroxyd (Oxyphenylisodinaphthazoniumhydroxyd) $C_{26}H_{18}O_2N_2$, Formel II. *B.* Die Salze entstehen beim Kochen von 9-Phenyl-3-amino-1.2;5.6-dibenzo-phenaziniumsalzen (Syst. No. 3725) mit verd. Mineralsäuren (KEHRMANN, SUTHERST, *B.* **32**, 945). — Beim Behandeln der Salze mit Ammoniak oder Alkalicarbonat-Lösungen erhält man das Anhydrid (s. u.). — Chlorid $C_{26}H_{17}ON_2 \cdot Cl$. Dunkelbraune Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol mit roter Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter, bei Zusatz von Wasser in Hellrot übergehender Farbe. — Sulfat. Braunrote Nadeln. — Nitrat $C_{26}H_{17}ON_2 \cdot NO_3$ (bei 110°). Violettbraune Nadeln. Fast unlöslich in Wasser.

Anhydrid, Dinaphthoprasindon $C_{26}H_{16}ON_2$, Formel III. *B.* Beim Behandeln von 9-Phenyl-3-oxy-1.2;5.6-dibenzo-phenaziniumsalzen (s. o.) mit Ammoniak oder mit Alkalicarbonat-Lösungen (K., S., *B.* **32**, 946). — Blaugrüne Blättchen (aus Alkohol).

3-Acetoxy-1.2; 5.6-dibenzo-phenazin-hydroxyphenylat-(9) $C_{28}H_{20}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Nitrat entsteht beim Behandeln von Dinaphthoprasindon (s. o.) mit Acetanhydrid und Umsetzen des Reaktionsprodukts mit verd. Salpetersäure (K., S., *B.* **32**, 946). — Nitrat $C_{28}H_{19}O_2N_2 \cdot NO_3$. Braunrote, metallglänzende Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit gelbroter Farbe und gelber Fluorescenz. — Chloroplatinat $2C_{28}H_{19}O_2N_2 \cdot Cl + PtCl_4$. Gelbrote, metallglänzende Blättchen. Unlöslich in Wasser.

4. ***5-Oxy-1.2;3.4-dibenzo-phenazin, 5-Oxy-[phenanthreno-9′.10′:2.3-chinoxalin]*** [1]) $C_{20}H_{12}ON_2$, Formel IV.

8-Chlor-5-oxy-1.2; 3.4-dibenzo-phenazin $C_{20}H_{11}ON_2Cl$, Formel V. *B.* Man reduziert 4-Chlor-2.3-dinitro-phenol mit Zinkstaub und Eisessig, fügt Phenanthrenchinon zu und erwärmt (MELDOLA, HAY, *Soc.* **91**, 1483). — Orangefarbene Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 131°.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

5. ***6-Oxy-1.2;3.4-dibenzo-phenazin, 6-Oxy-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin]***[1] („Oxyphenanthrazin") $C_{20}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen des Äthyläthers (s. u.) mit konz. Salzsäure auf 160—180° (AUTENRIETH, HINSBERG, *B.* **25**, 497). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300°. Fast unzersetzt sublimierbar. Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, leichter in siedendem Eisessig, unlöslich in Wasser. Löslich in siedender Natronlauge mit dunkelroter Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

Äthyläther $C_{22}H_{16}ON_2 = N_2C_{20}H_{11}\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Bei der Umsetzung von 3.4-Diamino-phenol-äthyläther mit Phenanthrenchinon in Alkohol + Eisessig (AU., H., *B.* **25**, 497). — Gelbliche Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 210°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, leichter in Chloroform, unlöslich in Wasser. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter, beim Verdünnen mit Wasser in Gelb übergehender Farbe.

Bis-[1.2; 3.4-dibenzo-phenazinyl-(6)]-sulfon-bis-hydroxyphenylat-(9.9') $C_{52}H_{34}O_4N_4S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Das Chlorid entsteht aus 3.3'-Diamino-4.4'-dianilino-diphenylsulfon (Bd. XIII, S. 567) und Phenanthrenchinon bei Gegenwart von etwas Salzsäure in Eisessig (ULLMANN, KOBSELT, *B.* **40**, 645). — Leicht löslich in Eisessig und Nitrobenzol, schwer löslich in Alkohol. — Die violettrote Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert schwach grün und wird beim Verdünnen mit Wasser orangegelb. — Chlorid. Rote Nadeln. Löslich in siedendem Wasser mit orangegelber Farbe.

6. ***4'-Oxy-[dibenzo-1'.2':1.2; 1".2":3.4-phenazin]***[1], ***3'-Oxy-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin]***[1] („7-Oxyphenanthrophenazin") $C_{20}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verseifung der Acetylverbindung (s. u.) mit alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbad (WERNER, *A.* **322**, 141). — Gelbes Krystallpulver (aus wäßr. Pyridin). Schmilzt nicht bis 340°. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln.

Acetylderivat $C_{22}H_{14}O_2N_2 = N_2C_{20}H_{11}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Acetoxy-phenanthrenchinon und o-Phenylendiamin in Eisessig + Alkohol in der Wärme (W., *A.* **322**, 141). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 223—225°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol und Aceton, sehr schwer in Äther.

Benzoylderivat $C_{27}H_{16}O_2N_2 = N_2C_{20}H_{11}\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (W., *A.* **322**, 144). — Blättchen oder gelbes, amorphes Pulver. F: 234—236°. Schwer löslich in Alkohol, Aceton und Äther, leicht in Benzol.

7. ***9-Oxy-2.3; 6.7-dibenzo-1.5-phenanthrolin, 3-Oxy-[chinolino-2'.3':1.2-acridin]***[1], ***5-Oxy-[dichinolino-2'.3':1.2; 2".3":3.4-benzol]***[1] („4-Oxy-β-chinacridin") $C_{20}H_{12}ON_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Form. *B.* Beim Erhitzen von 2 Mol 2-Amino-benzaldehyd mit 1 Mol Phloroglucin auf 120—150° (NIEMENTOWSKI, *B.* **39**, 388; *C.* **1906** II, 1437). — Schwarze Nadeln mit $3C_2H_4O_2$ (aus Eisessig). F: 360°. Leicht löslich in siedendem Eisessig und Nitrobenzol, sehr schwer in Alkohol, Aceton, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und siedendem Wasser. Die Lösungen in Wasser, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Eisessig sind braungelb, die Lösungen in Alkohol, Aceton und Äther grün; die Lösung in Nitrobenzol ist in der Kälte braungelb, in der Hitze grün. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe und schwacher Fluorescenz.

Acetylderivat $C_{22}H_{14}O_2N_2 = N_2C_{20}H_{11}\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung durch Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (N., *B.* **39**, 389; *C.* **1906** II, 1437). — Fast schwarze, metallglänzende Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 300°. Sehr schwer löslich in siedendem Eisessig und Nitrobenzol, unlöslich in anderen Lösungsmitteln.

2. Oxy-Verbindungen $C_{21}H_{14}ON_2$.

1. ***2-[2-Oxy-phenyl]-[phenanthreno-9'.10':4.5-imidazol]***[1] $C_{21}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei kurzem Erwärmen von Phenanthrenchinon mit Salicylaldehyd und konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf dem Wasserbad (JAPP, STREATFEILD, *Soc.* **41**, 146). Aus 2-[2-Methoxy-phenyl]-[phenanthreno-9'.10':4.5-imidazol] beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

200° (J., St., *Soc.* 41, 154). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei 270° bis 276°. Schwer löslich in siedendem Alkohol und siedendem Petroläther, leichter in Benzol und Schwefelkohlenstoff, leicht in Eisessig, Amylalkohol und Äther. Löslich in Alkalilaugen, durch Kohlendioxyd fällbar. — Gibt bei der Kalischmelze oder bei mehrtägigem Kochen mit alkoh. Kalilauge Salicylsäure. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit schmutzigvioletter Farbe und grünlichblauer Fluorescenz.

2 - [2 - Methoxy - phenyl] - [phenanthreno - 9'.10':4.5 - imidazol] $C_{22}H_{16}ON_2$ = $C_{14}H_8{<}{}^{N}_{NH}{>}C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Phenanthrenchinon und 2-Methoxybenzaldehyd mit konz. Ammoniak im Rohr auf 100° (Japp, Streatfeild, *Soc.* 41, 153). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 207—208,5°. Leicht löslich in siedendem Benzol, Amylalkohol und Eisessig. Unlöslich in verd. Säuren und Alkalilaugen. — Gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Rohr auf 200° 2-[2-Oxy-phenyl]-[phenanthreno-9'.10':4.5-imidazol]. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

O(oder N)-Benzoylderivat des 2-[2-Oxy-phenyl]-[phenanthreno-9'.10':4.5-imidazols] $C_{28}H_{18}O_2N_2 = C_{21}H_{13}ON_2\cdot CO\cdot C_6H_5$. *B.* Durch Erhitzen von 2-[2-Oxy-phenyl]-[phenanthreno-9'.10':4.5-imidazol] mit Benzoesäureanhydrid (J., St., *Soc.* 41, 148). — Würfel und Nadeln (aus Benzol). F: 218—220°.

2. ***2-[4-Oxy-phenyl]-[phenanthreno-9'.10':4.5-imidazol]*** [1]) $C_{21}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei kurzem Erwärmen von Phenanthrenchinon mit 4-Oxy-benzaldehyd und konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf dem Wasserbad (Japp, Streatfeild, *Soc.* 41, 150). — Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 350°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, löslich in heißem Eisessig und Amylalkohol. Leicht löslich in verd. Alkalilauge, durch Kohlendioxyd fällbar.

N, NH, C·C₆H₄·OH

O(oder N)-Acetylderivat $C_{23}H_{16}O_2N_2 = C_{21}H_{13}ON_2\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus der vorangehenden Verbindung und Acetanhydrid im Rohr bei 150° (J., St., *Soc.* 41, 152). — Nadeln (aus Amylalkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 205—210°. Sehr leicht löslich in Eisessig.

3. ***8-Oxy-5-methyl-1.2;3.4-dibenzo-phenazin, 8-Oxy-5-methyl-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin]*** [1]) $C_{21}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel.

CH₃, N, N, OH

8-Methoxy-5-methyl-1.2;3.4-dibenzo-phenazin, 8-Methoxy-5-methyl-[phenanthreno-9'.10':2.3-chinoxalin] [1]) $C_{22}H_{16}ON_2$ = $N_2C_{20}H_{10}(CH_3)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Aus 2.3-Diamino-p-kresol-methyläther (Bd. XIII, S. 611) und Phenanthrenchinon in Eisessig + Alkohol in der Wärme (Kaufler, Wenzel, *B.* 34, 2240). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 265—268°. Sehr schwer löslich in Alkohol, Essigester und Benzol, unlöslich in Äther.

3. 6-Oxy-2.4.5-triphenyl-pyrimidin

3. 6-Oxy-2.4.5-triphenyl-pyrimidin $C_{22}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.4.5-Triphenyl-pyrimidon-(6), Syst. No. 3577.

C₆H₅, C₆H₅·, N, HO·, N, ·C₆H₅

4. Oxy-Verbindungen $C_{24}H_{20}ON_2$.

1. ***6-Oxy-5-phenyl-2.4-dibenzyl-pyrimidin*** $C_{24}H_{20}ON_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 5-Phenyl-2.4-dibenzylpyrimidon-(6), Syst. No. 3577.

CH₂·C₆H₅, C₆H₅·, N, HO·, N, ·CH₂·C₆H₅

2. ***7-Oxy-2.3-diphenyl-3'.4'.5'.6'-tetrahydro-[benzo-1'.2':5.6-chinoxalin]*** [1]), ***7-Oxy-2.3-diphenyl-5.6-tetramethylen-chinoxalin, 4'-Oxy-5.6-diphenyl-5'.6'.7'.8'-tetrahydro-[naphtho-1'.2':2.3-pyrazin]*** [1]) $C_{24}H_{20}ON_2$, Formel I (S. 476).

7-Äthoxy-2.3-diphenyl-5.6-tetramethylen-chinoxalin-hydroxyphenylat-(1), 7-Äthoxy-1.2.3-triphenyl-5.6-tetramethylen-chinoxaliniumhydroxyd bezw. 2-Oxy-7-äthoxy-1.2.3-triphenyl-5.6-tetramethylen-1.2-dihydro-chinoxalin $C_{32}H_{30}O_2N_2$, Formel II bezw. III (S. 476). Die Konstitution der Base entspricht der Formel III, die der Salze der Formel II. — *B.* Durch Umsetzen von salzsaurem 4-Amino-3-anilino-5.6.7.8-tetrahydronaphthol-(1)-äthyläther (Bd. XIII, S. 663) mit Benzil in siedendem Alkohol und Behandeln

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

des (nicht näher beschriebenen) Chlorids mit Ammoniak (JACOBSON, TURNBULL, *B.* **31**, 902). — Gelbe Prismen (aus Chloroform + Alkohol). F: 151,5°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol. Die gelbliche Lösung in Alkohol fluoresciert schwach grün. —

I. II. III.

Löslich in konz. Schwefelsäure mit kirschroter, bei Zusatz von Wasser in Gelb übergehender Farbe.

5. Oxy-Verbindungen $C_{25}H_{22}ON_2$.

1. ***3.3'-Salicylal-bis-[2-methyl-indol]***, Salicylal-bis-methylketol $C_{25}H_{22}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1 Mol Salicylaldehyd und 2 Mol 2-Methyl-indol in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur (v. WALTHER, CLEMEN, *J. pr.* [2] **61**, 258), in alkoh. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur (FREUND, LEBACH, *B.* **38**, 2650; vgl. F., *B.* **37**, 323) oder beim Erhitzen auf 130—140° (RENZ, LOEW, *B.* **36**, 4328). Aus 2-Methyl-3-salicylal-indolenin (Bd. XXI, S. 145) und 2-Methyl-indol in alkoh. Salzsäure (F., LE., *B.* **38**, 2651). — Tafeln (aus wäßr. Aceton). F: 230—231° (R., LOEW), 226° (F., LE.), 224° (v. W., C.). Löslichkeiten: v. W., C.; R., LOEW; F., LE. — Gibt bei der Oxydation mit Chloranil und etwas alkoh. Salzsäure einen gelblichroten Farbstoff (F., LE.). Liefert beim Lösen in alkoh. Salzsäure 2-Methyl-3-salicylal-indolenin (F., LE.).

3.3'-Salicylal-bis-[1-äthyl-2-methyl-indol] $C_{29}H_{30}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1 Mol Salicylaldehyd und 2 Mol 1-Äthyl-2-methyl-indol in alkoh. Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur (FREUND, LEBACH, *B.* **38**, 2651; vgl. F., *B.* **37**, 323). — Nadeln (aus Aceton + Alkohol + Wasser). F: 229°. — Gibt bei der Oxydation mit Chloranil und etwas alkoh. Salzsäure einen violettstichig roten Farbstoff.

2. ***3.3'-[3-Oxy-benzal]-bis-[2-methyl-indol]***, m-Oxybenzal-bis-methylketol $C_{25}H_{22}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1 Mol 3-Oxy-benzaldehyd und 2 Mol 2-Methyl-indol in wäßrig-alkoholischer Salzsäure (FREUND, LEBACH, *B.* **36**, 309; **38**, 2649). — Krystallinisch. F: 222°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwerer in Benzol und Chloroform, unlöslich in Wasser. Löslich in verd. Alkalilaugen.

3. ***3.3'-[4-Oxy-benzal]-bis-[2-methyl-indol]***, p-Oxybenzal-bis-methylketol $C_{25}H_{22}ON_2$, Formel IV (R = H).

IV.

3.3'-Anisal-bis-[2-methyl-indol], Anisal-bis-methylketol $C_{26}H_{24}ON_2$, Formel IV (R = CH_3). *B.* Aus 1 Mol Anisaldehyd und 2 Mol 2-Methyl-indol bei mehrtägigem Aufbewahren in alkoh. Lösung (v. WALTHER, CLEMEN, *J. pr.* [2] **61**, 257) oder beim Erhitzen im Rohr auf 120—130° (RENZ, LOEW, *B.* **36**, 4328). — Nadeln (aus Alkohol). F: 211—212° (R., L.), 206° (v. W., C.). Leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Aceton, fast unlöslich in Ligroin und Wasser (v. W., C.).

6. α-Oxy-α-[naphthyl-(1)]-γ-[3-vinyl-piperidyl-(4)]-α-[chinolyl-(4)]-propan, {β-[3-Vinyl-piperidyl-(4)]-äthyl}-[naphthyl-(1)]-[chinolyl-(4)]-carbinol, α-Naphthylcinchotoxol

$C_{29}H_{30}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von Cinchotoxin (Syst. No. 3571) mit α-Naphthylmagnesiumbromid in Äther (COMANDUCCI, *C.* **1909** I, 1487; *G.* **40** I [1910], 595, 599; vgl. ODDO, *G.* **41** I [1911], 321). — Gelbrotes Pulver von bitterem Geschmack (C.). F: 132—134° (C.).

17. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-30}ON_2$.

1. **3-Oxy-4-phenyl-1.2-benzo-phenazin** (6-Oxy-5-phenyl-naphthophenazin) $C_{22}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Oxy-3-phenyl-naphthochinon-(1.2) (Bd. VIII, S. 356) und o-Phenylendiamin in siedendem Alkohol (VOLHARD, *A.* **296**, 23). — Rotviolette Nadeln (aus Chloroform). F: 229—231°. Sublimierbar. Leicht löslich in Chloroform, unlöslich in Ligroin. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. — $NaC_{22}H_{13}ON_2$. Rote Nadeln mit grünlichem Oberflächenglanz. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $AgC_{22}H_{13}ON_2$. Violetter Niederschlag.

Acetylderivat $C_{24}H_{16}O_2N_2 = N_2C_{16}H_8(C_6H_5)\cdot O\cdot CO\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Oxy-4-phenyl-1.2-benzo-phenazin beim Kochen mit Acetanhydrid (V., *A.* **296**, 25). — Gelbliche Nadeln (aus Amylalkohol). F: 262—262,5°. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Aceton, leichter in Chloroform, Benzol, Eisessig und Essigester.

2. **2-Oxy-2.3-diphenyl-1.2-dihydro-5.6-benzo-chinoxalin** $C_{24}H_{18}ON_2$, s. nebenstehende Formel (R = H).

2-Oxy-1.2.3-triphenyl-1.2-dihydro-5.6-benzo-chinoxalin $C_{30}H_{22}ON_2$, s. nebenstehende Formel (R = C_6H_5). Vgl. 1.2.3-Triphenyl-5.6-benzo-chinoxaliniumhydroxyd, S. 338.

1-p-Tolyl-2-oxy-2.3-diphenyl-1.2-dihydro-5.6-benzo-chinoxalin $C_{31}H_{24}ON_2$, s. obenstehende Formel (R = $C_6H_4\cdot CH_3$). Vgl. 1-p-Tolyl-2.3-diphenyl-5.6-benzo-chinoxaliniumhydroxyd, S. 339.

18. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-32}ON_2$.

1. Oxy-Verbindungen $C_{24}H_{16}ON_2$.

1. *7-Oxy-2.3-diphenyl-5.6-benzo-chinoxalin, 4'-Oxy-5.6-diphenyl-[naphtho-1'.2':2.3-pyrazin]*[1]) $C_{24}H_{16}ON_2$, Formel I.

7-Oxy-2.3-diphenyl-5.6-benzo-chinoxalin-hydroxyphenylat-(1), 7-Oxy-1.2.3-triphenyl-5.6-benzo-chinoxaliniumhydroxyd $C_{30}H_{22}O_2N_2$, Formel II. — Chlorid $C_{30}H_{21}ON_2\cdot Cl$. *B.* Aus dem Anhydrid (s. u.) und wäßrig-alkoholischer Salzsäure (WITT, SCHMIDT, *B.* **25**, 2007). Orangegelbe Nadeln und Blätter. Zerfällt beim Erhitzen auf 100° oder durch Einw. von Wasser in Salzsäure und das Anhydrid. Färbt Seide rosenrot.

Anhydrid („Phenylnaphthostilborosindon") $C_{30}H_{20}ON_2$, Formel III, bezw. chinoide Form. *B.* Beim Erhitzen von 7-Äthoxy-1.2.3-triphenyl-5.6-benzo-chinoxaliniumchlorid für sich oder mit höhersiedenden Lösungsmitteln, wie Dimethylanilin (WITT, SCHMIDT, *B.* **25**, 2005, 2007). — Granatrote Nadeln. Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol mit rötlicher, leicht in Phenol mit orangegelber Farbe. Löslich in alkoh. Salzsäure mit gelber Farbe, in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die beim Verdünnen in Gelb übergeht.

7-Äthoxy-1.2.3-triphenyl-5.6-benzo-chinoxaliniumhydroxyd bezw. **2-Oxy-7-äthoxy-1.2.3-triphenyl-1.2-dihydro-5.6-benzo-chinoxalin** $C_{32}H_{26}O_2N_2$, Formel IV bezw. V. Die Konstitution der Base entspricht der Formel V, die der Salze der Formel IV; vgl. dazu KEHRMANN, WOULFSON, *B.* **32**, 1043; HANTZSCH, KALB, *B.* **32**, 3128. — *B.* Das Chlorid entsteht durch kurzes Kochen von 4-Amino-3-anilino-naphthol-(1)-äthyläther

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

(Bd. XIII, S. 675) mit Benzil in Eisessig und Behandeln des Reaktionsprodukts mit sehr verd. Salzsäure; man erhält die freie Base durch Einw. von Kalilauge auf das Chlorid (WITT, SCHMIDT, *B.* **25**, 1017). — Gelbe Tafeln (aus Chloroform + Alkohol). F: 175—178° (JACOBSON, TURNBULL, *B.* **31**, 895 Anm. 4). — Das Chlorid zerfällt beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit höhersiedenden Lösungsmitteln wie Anilin, Phenol oder Dimethylanilin, in Phenylnaphthostilborosindon (S. 477) und Äthylchlorid (W., SCH., *B.* **25**, 2005, 2007). Das Chlorid liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Rohr auf 120° und Behandeln des Reaktionsprodukts mit Salzsäure 7-Amino-1.2.3-triphenyl-5.6-benzo-chinoxaliniumchlorid (Syst. No. 3727); reagiert analog mit p-Toluidin bei 110—120° (W., SCH., *B.* **25**, 2003). — Chlorid $C_{32}H_{25}ON_2 \cdot Cl$. Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol; die Lösungen sind gelb und zeigen eine grüne Fluorescenz, die auf Zusatz von Salzsäure verschwindet; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett und wird beim Verdünnen gelb (W., SCH., *B.* **25**, 1018).

1-p-Tolyl-7-äthoxy-2.3-diphenyl-5.6-benzo-chinoxaliniumhydroxyd $C_{33}H_{28}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid $C_{33}H_{27}ON_2 \cdot Cl$. *B.* Beim Erwärmen von 4-Amino-3-p-toluidino-naphthol-(1)-äthyläther (Bd. XIII, S. 675) mit Benzil in Eisessig und Behandeln des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure (WITT, v. HELMOLT, *B.* **27**, 2354). Gleicht dem Chlorid der vorangehenden Verbindung.

1-[4-Äthoxy-phenyl]-7-äthoxy-2.3-diphenyl-5.6-benzo-chinoxaliniumhydroxyd $C_{34}H_{30}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid $C_{34}H_{29}O_2N_2 \cdot Cl$. *B.* Beim Kochen von salzsaurem 4-Amino-3-[4-äthoxy-anilino]-naphthol-(1)-äthyläther (Bd. XIII, S. 675) mit Benzil in Alkohol und Behandeln des Reaktionsprodukts mit verd. Salzsäure (WITT, BUNTROCK, *B.* **27**, 2361). Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser mit gelber Farbe und grüngelber Fluorescenz, die bei Zusatz von Salzsäure verschwindet. Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter, beim Verdünnen in Gelb übergehender Farbe.

2. ***10-Oxy-10-phenyl-phthaloperin, 10-Phenyl-phthaloperinol-(10)*** $C_{24}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Phthaloperinon-(10) und Phenylmagnesiumbromid in Äther (SACHS, *A.* **365**, 122). — Krystalle (aus Alkohol + Essigester). F: 282—284°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe. — $C_{24}H_{16}ON_2 + HCl$. Braune Prismen (aus Alkohol). Schmilzt sehr hoch.

2. 10-Oxy-10-benzyl-phthaloperin, 10-Benzyl-phthaloperinol-(10)

$C_{25}H_{18}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Phthaloperinon-(10) und Benzylmagnesiumchlorid in Äther (SACHS, *A.* **365**, 123). — Rhomboeder (aus Alkohol + Essigester). F: 258—259°. — Geht beim Kochen mit Acetanhydrid in 10-Benzalphthaloperin (S. 341) über. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner, rasch in Rotgelb übergehender Farbe.

3. Pseudobase des Isochinolinrots

$C_{26}H_{20}ON_2$, Formel I.

N.N'-Benzal-[chinolin-(2)]-[isochinolin-(1)]-methincyaninchlorid (Isochinolinrot, in der Technik „Chinolinrot" genannt[1])) $C_{26}H_{19}N_2 \cdot Cl$, Formel II oder III.

I. II. III.

Zur Konstitution vgl. VONGERICHTEN, HOMANN, *B.* **45** [1912], 3446. — *B.* Beim Erhitzen von je 1 Mol Isochinolin, Chinaldin und Benzotrichlorid in Gegenwart von Zinkchlorid auf

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] ist von SCHEIBE, *B.* **54**, 794 aus Chinolin, Chinaldin und Benzotrichlorid die Verbindung nebenstehender Formel dargestellt und Chinolinrot genannt worden.

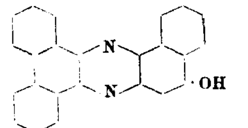
120° (HOFMANN, *B.* **20**, 9; vgl. JACOBSEN, D. R. P. 19306, 23967; *Frdl.* **1**, 158, 159; AGFA, D.R.P. 40420; *Frdl.* **1**, 160). Rotbraune Krystalle mit grünlichgelbem Metallglanz (aus verd. Salzsäure). Monoklin prismatisch (FOCK, *B.* **20**, 10; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 808). Löslich in Alkohol, Eisessig und Phenol, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol (H.). Die Lösungen in Wasser und Alkohol sind rot und fluorescieren gelbrot (H.). Absorptionsspektrum einer alkoh. Lösung: VOGEL, *B.* **20**, 11. Spaltet beim Erhitzen mit Salzsäure auf 220° sowie bei der Oxydation mit Permanganat oder Chromsäure Benzaldehyd ab (H.). Gibt bei der Zinkstaub-Destillation eine Verbindung $C_{17}H_{15}N$ (s. u.) (H.). Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Schwefelammonium-Lösung im Rohr auf 200° Benzylmercaptan und eine Verbindung $C_{19}H_{14}N_2$ (s. u.) (H.). Erzeugt auf Wolle und Seide unbeständige Rosafärbungen (H.). Sensibilisiert photographische Platten für Gelb (V.). — $2C_{26}H_{19}N_2Cl + PtCl_4$. Carminroter Niederschlag. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Salzsäure (H., *B.* **20**, 13).

Verbindung $C_{17}H_{15}N$. Ist vielleicht als 1-β-Phenäthyl-isochinolin (s. nebenstehende Formel) anzusehen (VONGERICHTEN, HOMANN, *B.* **45** [1912], 3448). — *B.* Aus Isochinolinrot bei der Zinkstaub-Destillation, neben anderen Produkten (HOFMANN, *B.* **20**, 16). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 86—86,5° (HOF.). — $2C_{17}H_{15}N + 2HCl + PtCl_4$. Krystallinisch; schwer löslich (HOF.).

Verbindung $C_{19}H_{14}N_2$. Ist vielleicht als [Chinolyl-(2)]-[isochinolyl-(1)]-methan (s. nebenstehende Formel) anzusehen (SCHEIBE, *B.* **54** [1921], 789). — *B.* Neben Benzylmercaptan beim Erhitzen von Isochinolinrot mit alkoh. Schwefelammonium-Lösung im Rohr auf 200° (HOFMANN, *B.* **20**, 14). — Goldglänzende Blättchen (aus Alkohol). F: 231°; sublimierbar; unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, schwer in Äther und Benzol, löslich in Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Phenol (H.). — Hydrochlorid. Farblose Nadeln. Löslich in Wasser mit gelbroter Farbe (H.).

19. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-34}ON_2$.

Oxy-Verbindungen $C_{24}H_{14}ON_2$.



1. ***7-Oxy-1.2; 3.4; 5.6-tribenzo-phenazin, 4′-Oxy-[(naphtho-1′.2′:2.3)-(phenanthreno-9″.10″:5.6)-pyrazin]***[1]) $C_{24}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verschmelzen von 1.2;3.4;5.6-Tribenzo-phenazin-sulfonsäure-(7) (Syst. No. 3707) mit Kaliumhydroxyd (WITT, *B.* **19**, 2791). — Gelbe Nadeln. Sublimiert beim Erhitzen unter teilweiser Zersetzung. Unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Löslich in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe; die Lösung wird bei Zusatz von wenig Wasser rot; beim Erhitzen färbt sie sich erst violett, dann rot, zuletzt gelb. — Hydrochlorid. Zinnoberrotes Pulver. Löslich in siedendem Phenol, unlöslich in anderen Lösungsmitteln.

2. ***8-Oxy-1.2; 3.4; 5.6-tribenzo-phenazin, 3′-Oxy-[(naphtho-1′.2′:2.3)-(phenanthreno-9″.10″:5.6)-pyrazin]***[1]) $C_{24}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandeln von Naphthylendiamin-(1.2)-disulfonsäure-(3.8) (Bd. XIV, S. 789) mit Phenanthrenchinon in $NaHSO_3$-Lösung bei 90—95° und Verschmelzen des Reaktionsprodukts mit Kaliumhydroxyd bei 200—250° (BASF, D.R.P. 90213; *Frdl.* **4**, 403). — Schmilzt nicht bis 200°. Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; löslich in alkoh. Natronlauge mit braunroter, in konz. Schwefelsäure mit rötlichblauer Farbe. — Gibt beim Erwärmen mit Schwefelsäuremonohydrat einen rötlichgelben Wollfarbstoff.

3. ***6‴-Oxy-[tribenzo-1′.2′:1.2; 1″.2″:3.4; 1‴.2‴:5.6-phenazin]***[1]), ***8′-Oxy-[(naphtho-1′.2′:2.3)-(phenanthreno-9″.10″:5.6)-pyrazin]***[1]) $C_{24}H_{14}ON_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Behandlung von 7.8-Diamino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 676) mit Phenanthrenchinon in $NaHSO_3$-Lösung bei 90—95° (BASF, D.R.P. 90212; *Frdl.* **4**, 400). — Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Fast unlöslich in alkoh. Natronlauge. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünblauer Farbe. — Gibt beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure gelbe Wollfarbstoffe.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

20. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-38}ON_2$.

9 (oder 11)-Oxy-2.9'; 9.2'-diimino-9.11-dihydro-dianthryl-(1.1'), Flavanthrinhydrat $C_{28}H_{18}ON_2$, Formel I oder II. *B.* Beim Erhitzen von Flavanthron (Syst. No. 3611) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor auf 207—210° (SCHOLL, *B.* **41**, 2326). — Grünlichbraunes Pulver. Unlöslich in niedrigsiedenden Lösungsmitteln, löslich in Chinolin in der Kälte, in anderen hochsiedenden Lösungsmitteln in der Wärme, mit brauner Farbe und grüner Fluorescenz. — Geht beim Erhitzen auf 200—240° oder beim Erhitzen mit hochsiedenden Lösungsmitteln oder mit konz. Schwefelsäure in Flavanthrin (S. 346) über. — Gibt mit konz. Salzsäure ein unlösliches schwarzes Salz. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter, beim Erhitzen über Blau in Blaugrün übergehender Farbe. Löst sich in Salpetersäure (D: 1,4) bei 40—50° leicht mit purpurroter Farbe, die beim Kochen unter Bildung eines braunen Niederschlags in Gelbbraun übergeht.

I. HO H HN NH   II. H HN OH NH

21. Monooxy-Verbindungen $C_nH_{2n-40}ON_2$.

10-Oxy-2.9'; 9.2'-diimino-dianthryl-(1.1'), Flavanthrinol $C_{28}H_{16}ON_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 10-Oxo-2.9';9.2'-diimino-10.12-dihydro-dianthryl-(1.1'), Syst. No. 3583.

OH HN NH

B. Dioxy-Verbindungen.

1. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n+2}O_2N_2$.

2.5-Dioxy-piperazin $C_4H_{10}O_2N_2 = HN<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2\cdot CH(OH)}{CH(OH)\cdot CH_2}>NH$. *B.* Man trägt Aminoacetal (Bd. IV, S. 308) in gekühlte Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) ein, dampft im Vakuum bei 50—60° ein und läßt das Reaktionsprodukt über Schwefelsäure stehen (E. FISCHER, *B.* **27**, 169; Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 77557; *Frdl.* **4**, 1204). — Hygroskopische Prismen oder Nadeln (aus Essigester). F: ca. 83°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther. — Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht Aminoacetaldehyd. — $C_4H_{10}O_2N_2 + 2HCl$ (bei 100°). Krystalle. — $C_4H_{10}O_2N_2 + 2HBr$ (über Schwefelsäure). Prismen. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Alkohol. — Chloroaurat. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser. — $C_4H_{10}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$ (über Schwefelsäure). Gelbrote Prismen oder Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei schnellem Erhitzen bei ca. 200°. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

Dibenzoylderivat $C_{18}H_{18}O_4N_2 = C_4H_8O_2N_2(CO\cdot C_6H_5)_2$. *B.* Aus 2.5-Dioxy-piperazin beim Behandeln mit Benzoylchlorid und Natronlauge (E. FISCHER, *B.* **27**, 171; Chem. Fabr. SCHERING, D.R.P. 77557; *Frdl.* **4**, 1205). — Nadeln (aus Eisessig oder Alkohol). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 230—250° unter Zersetzung. Löst sich in ca. 500 Tln. heißem Alkohol. Sehr schwer löslich in Äther und Benzol, leichter in heißem Eisessig und Amylalkohol.

2. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O_2N_2$.

1. **3.5-Dioxy-pyrazol** $C_3H_4O_2N_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{HC\text{———}C\cdot OH}{HO\cdot \overset{\|}{C}\cdot NH\cdot \overset{\|}{N}}$ ist desmotrop mit 3.5-Dioxo-pyrazolidin, N.N'-Malonyl-hydrazin, Syst. No. 3587.

1-Phenyl-3.5-dibenzoyloxy-pyrazol $C_{23}H_{16}O_4N_2 = \genfrac{}{}{0pt}{}{HC\text{————}C\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5}{C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot \overset{\|}{C}\cdot N(C_6H_5)\cdot \overset{\|}{N}}$. *B.* Beim Kochen von 1-Phenyl-3.5-dioxo-pyrazolidin (Syst. No. 3587) mit überschüssigem Benzoylchlorid (MICHAELIS, BURMEISTER, *B.* **25**, 1511; M., Priv.-Mitt.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 111°. Leicht löslich in Alkohol und Äther; unlöslich in Natronlauge und verd. Säuren.

1-p-Tolyl-3.5-dibenzoyloxy-pyrazol $C_{24}H_{18}O_4N_2$ = $\begin{array}{l}HC \text{———————} C\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot N\end{array}$. *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 1-p-Tolyl-3.5-dioxo-pyrazolidin (Syst. No. 3587) in alkal. Lösung (ASHER, *B.* **30**, 1022; MICHAELIS, Priv.-Mitt.). — Blättchen (aus Alkohol). F: 133°.

2. Dioxy-Verbindungen $C_4H_6O_2N_2$.

1. *4.5-Dioxy-3-methyl-pyrazol* $C_4H_6O_2N_2$ = $\begin{array}{l}HO\cdot C \text{———} C\cdot CH_3 \\ HO\cdot C\cdot NH\cdot N\end{array}$ bezw. desmotrope Formen.

1-Phenyl-4.5-dioxy-3-methyl-pyrazol $C_{10}H_{10}O_2N_2$ = $\begin{array}{l}HO\cdot C \text{————} C\cdot CH_3 \\ HO\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$ ist desmotrop mit 1-Phenyl-4.5-dioxo-3-methyl-pyrazolidin, Syst. No. 3587.

2. *2.5(bezw. 2.4)-Dioxy-4(bezw. 5)-methyl-imidazol* $C_4H_6O_2N_2$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot C \quad N \\ HO\cdot C\cdot NH\end{array}\!\!>\!C\cdot OH$ bezw. $\begin{array}{l}CH_3\cdot C\cdot NH \\ HO\cdot C\text{—}N\end{array}\!\!>\!C\cdot OH$, ist desmotrop mit 2.5-Dioxo-4-methyl-imidazolidin, 5-Methyl-hydantoin, Syst. No. 3587.

5-Methoxy-2-methylmercapto-1.4-dimethyl-imidazol $C_7H_{12}ON_2S$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot C \text{———} N \\ CH_3\cdot O\cdot C\cdot N(CH_3)\end{array}\!\!>\!C\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus 3.5-Dimethyl-2-thio-hydantoin (Syst. No. 3587) beim Behandeln mit Methyljodid und alkoh. Kalilauge, zuletzt auf dem Wasserbad (MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, *B.* **24**, 3293). — Öl. — Zerfällt bei der Destillation unter Abspaltung von Methylmercaptan. — $C_7H_{12}ON_2S + H_2SO_4$. Krystallpulver (aus Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser. — $2C_7H_{12}ON_2S + 2HCl + PtCl_4$. Gelber, krystallinischer Niederschlag.

1-Phenyl-5-methoxy-2-methylmercapto-4-methyl-imidazol $C_{12}H_{14}ON_2S$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot C \text{———} N \\ CH_3\cdot O\cdot C\cdot N(C_6H_5)\end{array}\!\!>\!C\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Aus 3-Phenyl-5-methyl-2-thio-hydantoin (Syst. No. 3587) beim Behandeln mit Methyljodid und alkoh. Kalilauge, zuletzt auf dem Wasserbad (MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, *B.* **24**, 3290). — Krystalle (aus Alkohol). F: 90°. Schwer löslich in Wasser, sonst leicht löslich. — $C_{12}H_{14}ON_2S + HCl$. Krystallpulver (aus Chloroform). F: 140°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $2C_{12}H_{14}ON_2S + 2HCl + PtCl_4$. Gelbrote Krystalle. F: 213° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — Pikrat $C_{12}H_{14}ON_2S + C_6H_3O_7N_3$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 192° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

1-o-Tolyl-5-methoxy-2-methylmercapto-4-methyl-imidazol $C_{13}H_{16}ON_2S$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot C \text{————} N \\ CH_3\cdot O\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\end{array}\!\!>\!C\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, *B.* **24**, 3292). — Blättchen (aus Ligroin). F: 118—120°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. — $C_{13}H_{16}ON_2S + HCl$. F: 120°. — Sulfat. Blättchen. F: 205°. — $2C_{13}H_{16}ON_2S + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Krystalle (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 205°, ohne zu schmelzen. — Pikrat $C_{13}H_{16}ON_2S + C_6H_3O_7N_3$. Hellgelber, flockiger Niederschlag. Schmilzt unter Zersetzung bei 200°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

1-p-Tolyl-5-methoxy-2-methylmercapto-4-methyl-imidazol $C_{13}H_{16}ON_2S$ = $\begin{array}{l}CH_3\cdot C \quad N \\ CH_3\cdot O\cdot C\cdot N(C_6H_4\cdot CH_3)\end{array}\!\!>\!C\cdot S\cdot CH_3$. *B.* Analog den vorangehenden Verbindungen (MARCKWALD, NEUMARK, STELZNER, *B.* **24**, 3292). — Blättchen (aus Alkohol). F: 109°. — $C_{13}H_{16}ON_2S + HCl$. Krystallpulver. F: 123°. — Pikrat. Gelber, krystallinischer Niederschlag. F: 180°.

3. 3.5-Dioxy-4-äthyl-pyrazol $C_5H_8O_2N_2$ = $\begin{array}{l}C_2H_5\cdot C \text{———} C\cdot OH \\ HO\cdot C\cdot NH\cdot N\end{array}$.

1-Phenyl-3.5-dibenzoyloxy-4-äthyl-pyrazol $C_{25}H_{20}O_4N_2$ = $\begin{array}{l}C_2H_5\cdot C \text{————} C\cdot O\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ C_6H_5\cdot CO\cdot O\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N\end{array}$. *B.* Beim Schütteln von 1-Phenyl-3.5-dioxo-4-äthyl-pyrazolidin (Syst. No. 3587) mit Benzoylchlorid in alkal. Lösung (MICHAELIS, SCHENK, *B.*

41, 3871). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 120°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in Alkalilaugen.

1-Phenyl-3.5-dibenzolsulfonyloxy-4-äthyl-pyrazol $C_{23}H_{20}O_6N_2S_2$ = $C_2H_5\cdot C$———$C\cdot O\cdot SO_2\cdot C_6H_5$ / $C_6H_5\cdot SO_2\cdot O\cdot C\cdot N(C_6H_5)\cdot N$. *B.* Bei der Einw. von Benzolsulfochlorid auf 1-Phenyl-4-äthyl-3.5-dioxo-pyrazolidin in alkal. Lösung (M., SCH., *B.* 41, 3871). — F: 189°.

3. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_2N_2$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_4H_4O_2N_2$.

1. *2.4-Dioxy-pyrimidin (Uracil)* $C_4H_4O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.4-Dioxo-tetrahydropyrimidin, Syst. No. 3588.

2.4-Dimethoxy-pyrimidin $C_6H_8O_2N_2 = N_2C_4H_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Reduktion von 6-Chlor-2.4-dimethoxy-pyrimidin in Alkohol mit Zinkstaub und rauchender Salzsäure (GABRIEL, COLMAN, *B.* 36, 3379). — Pyridinartig riechendes Öl. Erstarrt beim Abkühlen und schmilzt bei 10°. Kp_{760}: 204,5—205° (korr.). Mischbar mit Wasser. — Beim Eindampfen mit konz. Salzsäure entsteht Uracil. — $C_6H_8O_2N_2+HCl+AuCl_3$. Goldgelbe Spieße. F: 139,5°. — $2C_6H_8O_2N_2+3HgCl_2$. Krystallinischer Niederschlag.

6-Chlor-2.4-dimethoxy-pyrimidin $C_6H_7O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. GABRIEL, COLMAN, *B.* 36, 3380. — *B.* Bei der Einw. von Natriummethylat-Lösung auf 2.6-Dichlor-4-methoxy-pyrimidin (S. 372) (BÜTTNER, *B.* 36, 2234). — Nadeln oder Tafeln (aus Ligroin). F: 73°; destillierbar (B.).

4-Äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidin $C_8H_{12}ON_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von 4-Chlor-2-äthylmercapto-pyrimidin unter Einleiten von Ammoniak (WHEELER, JOHNSON, *Am.* 31, 597). — Öl. Kp_{18}: 137—138°. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure entsteht Uracil.

2-Äthylmercapto-4-rhodan-pyrimidin $C_7H_7N_3S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-2-äthylmercapto-pyrimidin mit Kaliumrhodanid in Aceton (JOHNSON, STOREY, *Am.* 40, 137). — Prismen (aus Alkohol). F: 82°. Sehr leicht löslich in Aceton; unlöslich in Alkalilauge. — Lagert sich beim Erhitzen auf 80—90° oder beim Destillieren in 2-Äthylmercapto-4-thiocarbonylamino-pyrimidin (Syst. No. 3769) um.

2.4-Bis-[carboxy-methylmercapto]-pyrimidin, [2.4-Dimercapto-pyrimidin]-S.S-diessigsäure $C_8H_8O_4N_2S_2 = N_2C_4H_2(S\cdot CH_2\cdot CO_2H)_2$. *B.* Bei der Einw. von Chloressigsäure auf Dithiouracil in wäßr. Lösung (WHEELER, LIDDLE, *Am.* 40, 557). — Pulver (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 200°. Löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in heißem Wasser.

5-Brom-2-äthylmercapto-4-rhodan-pyrimidin $C_7H_6N_3BrS_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei kurzem Kochen von 4-Chlor-5-brom-2-äthylmercapto-pyrimidin mit Kaliumrhodanid in Alkohol (JOHNSON, STOREY, *Am.* 40, 139). — Prismen. F: 81—82°. Sehr leicht löslich in Aceton, siedendem Ligroin, warmem Alkohol und Benzol; unlöslich in Natronlauge. — Lagert sich beim Erhitzen auf 150—160° in 5-Brom-2-äthylmercapto-4-thiocarbonylamino-pyrimidin (Syst. No. 3769) um. Bei der Einw. von Thioessigsäure oder Thiobenzoesäure entsteht 5-Brom-4-mercapto-2-äthylmercapto-pyrimidin (Syst. No. 3635).

2. *2.5-Dioxy-pyrimidin* $C_4H_4O_2N_2$, Formel I.

4-Chlor-5-äthoxy-2-methylmercapto-pyrimidin $C_7H_9ON_2ClS$, Formel II (R = CH_3). *B.* Bei der Einw. von Phosphoroxychlorid auf 4-Oxy-5-äthoxy-2-methylmercapto-pyrimidin (Syst. No. 3636) auf 120—130° (JOHNSON, GUEST, *Am.* 42, 282). — Prismen (aus Alkohol). F: 75°. Sehr leicht löslich in Benzol und Äther, unlöslich in Wasser. — Gibt beim Kochen mit alkoh. Kaliumhydrosulfid-Lösung 5-Äthoxy-4-mercapto-2-methylmercapto-pyrimidin (Syst. No. 3636).

4-Chlor-5-äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidin $C_8H_{11}ON_2ClS$, Formel II (R=C_2H_5). *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (JOHNSON, MCCOLLUM, *J. biol. Chem.* 1, 443; *C.* 1906 II, 891). — Prismen (aus Ligroin). F: 46°. Kp_{25}: 185°. Löslich in Alkohol und Benzol.

4 - Chlor - 2 - äthylmercapto - 5 - benzylmercapto-pyrimidin $C_{13}H_{13}N_2ClS_2 = N_2C_4HCl(S\cdot C_2H_5)\cdot S\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. *B.* Analog den beiden vorangehenden Verbindungen (JOHNSON, GUEST, *Am.* **42**, 280). — Prismen (aus Ligroin). F: 47—48°. Sehr leicht löslich in Benzol und Alkohol, unlöslich in Wasser.

2. Dioxy-Verbindungen $C_5H_6O_2N_2$.

1. ***2.6 - Dioxy - 4 - methyl - pyrimidin (4-Methyl-uracil)*** $C_5H_6O_2N_2$, Formel I, ist desmotrop mit 2.6-Dioxo-4-methyl-tetrahydropyrimidin, Syst. No. 3588.

I. CH3 / N / HO· ·OH   II. CH3 / N / HO· ·O·Alk

6-Oxy-2-alkyloxy-4-methyl-pyrimidin, Formel II, ist desmotrop mit 2-Alkyloxy-4-methyl-pyrimidon-(6), Syst. No. 3635.

2.6 - Dimethoxy - 4 - methyl - pyrimidin $C_7H_{10}O_2N_2$, Formel III. *B.* Beim Kochen von 2.6-Dichlor-4-methyl-pyrimidin (S. 92) mit Natriummethylat-Lösung (GABRIEL, COLMAN, *B.* **32**, 2921). — Krystallinische Masse. F: 69—70°. Kp_{763}: 213°.

III. CH3 / N / CH3·O· ·O·CH3   IV. CH3 / N / C2H5·O· ·S·C2H5

6-Äthoxy-2-äthylmercapto-4-methyl-pyrimidin $C_9H_{14}ON_2S$, Formel IV. *B.* Aus 6-Chlor-2-äthylmercapto-4-methyl-pyrimidin (S. 372) und Natriumäthylat-Lösung in Alkohol + Äther (JOHNS, *Am.* **40**, 351). — Öl. Kp_{20}: 154°.

2. ***2.4-Dioxy-5-methyl-pyrimidin (5-Methyl-uracil, Thymin)*** $C_5H_6O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.4-Dioxo-5-methyl-tetrahydropyrimidin, Syst. No. 3588.

OH / CH3· N / N ·OH

2.4-Dimethoxy-5-methyl-pyrimidin $C_7H_{10}O_2N_2 = N_2C_4H(CH_3)(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Reduktion von 6-Chlor-2.4-dimethoxy-5-methyl-pyrimidin in Alkohol mit Zinkstaub und rauchender Salzsäure (GERNGROSS, *B.* **38**, 3409). — Nadeln (aus Petroläther). F: 60°. Kp_{758}: 322°. Mit Wasserdampf flüchtig. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Chloroform, schwer in Wasser. — Beim Eindampfen mit konz. Salzsäure entsteht Thymin (2.4-Dioxy-5-methyl-pyrimidin, Syst. No. 3588). Riecht nach Hummer. — $2C_7H_{10}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Tafeln. Zersetzt sich bei 185°.

6-Chlor-2.4-dimethoxy-5-methyl-pyrimidin $C_7H_9O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von methylalkoholischer Natriummethylat-Lösung auf 2.4.6-Trichlor-5-methyl-pyrimidin (GERNGROSS, *B.* **38**, 3408). — Nadeln (aus Petroläther). F: 76—77°. Destilliert unzersetzt. Sehr leicht löslich in Chloroform und Alkohol, schwerer in Ligroin, Äther und Petroläther, fast unlöslich in Wasser. Löslich in konz. Salzsäure. — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und rauchender Salzsäure 2.4-Dimethoxy-5-methyl-pyrimidin.

O·CH3 / CH3· N / Cl· N ·O·CH3

6 - Chlor - 4 - äthoxy - 2 - methylmercapto - 5 - methyl - pyrimidin $C_8H_{11}ON_2ClS$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4.6-Dichlor-2-methylmercapto-5-methyl-pyrimidin mit Natriumäthylat-Lösung (WHEELER, JAMIESON, *Am.* **32**, 354). — Prismen (aus Alkohol). F: 85°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

O·C2H5 / CH3· N / Cl· N ·S·CH3

2 - Äthylmercapto - 4 - rhodan - 5 - methyl - pyrimidin $C_8H_9N_3S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-2-äthylmercapto-5-methyl-pyrimidin mit Kaliumrhodanid in Alkohol (JOHNSON, STOREY, *Am.* **40**, 138). — Prismen (aus Alkohol). F: 95° (J., ST.). — Löst sich in kalter Thioessigsäure unter Bildung von 4-Mercapto-2-äthylmercapto-5-methyl-pyrimidin (Syst. No. 3635) (J., ST.; vgl. a. WHEELER, MCFARLAND, *Am.* **43** [1910], 32).

S·CN / CH3· N / N ·S·C2H5

3. Dioxy-Verbindungen $C_6H_8O_2N_2$.

1. ***2.6-Dioxy-4-äthyl-pyrimidin (4-Äthyl-uracil)*** $C_6H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.6-Dioxo-4-äthyl-tetrahydropyrimidin, Syst. No. 3588.

C2H5 / N / HO· N ·OH

2. ***2.6 - Dioxy - 4.5 - dimethyl - pyrimidin (4.5 - Dimethyl-uracil)*** $C_6H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.6-Dioxo-4.5-dimethyl-tetrahydropyrimidin, Syst. No. 3588.

CH3 / CH3· N / HO· N ·OH

2.6-Dimethoxy-4.5-dimethyl-pyrimidin $C_8H_{12}O_2N_2 = N_2C_4(CH_3)_2(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 2.6-Dichlor-4.5-dimethyl-pyrimidin mit Natriummethylat-Lösung (SCHLENKER, *B.* **34**, 2828). — Nadeln. F: 39—40°. Kp: 229°. Mit Wasserdampf flüchtig. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Aceton und Ligroin.

4. **3.3'-Dioxy-dinortropyl** $C_{14}H_{24}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (R = H).

$$\left[\begin{array}{l} H_2C—CH—CH_2 \\ \quad\;\; | \;\; N\cdot R \;\; C(OH)— \\ H_2C—CH—CH_2 \end{array}\right]_2$$

3.3'-Dioxy-ditropyl, Tropinpinakon $C_{16}H_{28}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (R = CH_3). Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (WILLSTÄTTER, *B.* **31**, 1674). — *B.* Entsteht in sehr geringer Menge neben Pseudotropin bei der Reduktion von Tropinon (Bd. XXI, S. 258) mit Natriumamalgam in saurer Lösung (W., *B.* **31**, 1672). — Blätter (aus Wasser), Tafeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 188°. Sublimierbar. Destilliert unzersetzt. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol, siedendem Alkohol und Ligroin, ziemlich leicht in Äther und kaltem Alkohol, sehr schwer in siedendem Wasser. — Beständig gegen schwefelsaure Permanganat-Lösung. Läßt sich nicht in eine Benzoylverbindung überführen. — $C_{16}H_{28}O_2N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Nadeln (aus Wasser). F: 228° bis 229° (Zers.). Leicht löslich in heißem, sehr schwer in kaltem Wasser. — $C_{16}H_{28}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Prismen oder Tafeln (aus Wasser). F: 275° (Zers.). Schwer löslich in Wasser. — Pikrat $C_{16}H_{28}O_2N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Blättchen. Zersetzt sich oberhalb 300°. Fast unlöslich in kaltem Wasser und in Alkohol.

5. **3.3'-Dioxy-digranatyl** $C_{16}H_{28}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (R = H).

$$\left[\begin{array}{l} H_2C—CH—CH_2 \\ H_2C \;\; N\cdot R \;\; C(OH)— \\ H_2C—CH—CH_2 \end{array}\right]_2$$

9.9'-Dimethyl-3.3'-dioxy-digranatyl $C_{18}H_{32}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (R = CH_3). *B.* Entsteht neben N-Methyl-pseudogranatolin bei der Reduktion von N-Methyl-granatonin (Pseudopelletierin, Bd. XXI, S. 261) mit überschüssigem 4%igem Natriumamalgam in Wasser in der Wärme (PICCININI, CORTESE, *G.* **31** I, 568; vgl. CIAMICIAN, SILBER, *B.* **26**, 157, 2740; *G.* **24** I, 121). — Prismen (aus Alkohol). F: 248° (P., Co.). Schwer löslich in Wasser, Benzol und Äther (P., Co.). — $C_{18}H_{32}O_2N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Gelbe Prismen (aus Wasser). F: 229° (P., Co.). — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln. F: 247° (P., Co.). — Pikrat $C_{18}H_{32}O_2N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 260° (P., Co.).

4. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_2N_2$.

1. **5.6-Dioxy-benzimidazol** $C_7H_6O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

$$(HO)_2C_6H_2\!<\!\begin{array}{c}N\\NH\end{array}\!\!>\!CH$$

1-Phenyl-5.6-dimethoxy-benzimidazol $C_{15}H_{14}O_2N_2 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2\!<\!\begin{array}{c}N\\N(C_6H_5)\end{array}\!\!>\!CH$. *B.* Aus 4-Amino-5-anilino-veratrol beim Kochen mit wasserfreier Ameisensäure (JACOBSON, JAENICKE, F. MEYER, *B.* **29**, 2689). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 106—107°. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Benzol, schwer in Ligroin und Äther.

2. Dioxy-Verbindungen $C_8H_8O_2N_2$.

1. ***7.8-Dioxy-1.2-dihydro-phthalazin*** $C_8H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

$$(HO)_2C_6H_2\!<\!\begin{array}{l}CH{=}N\\CH_2\cdot NH\end{array}$$

1.1-Dichlor-7.8-dimethoxy-1.2-dihydro-phthalazin $C_{10}H_{10}O_2N_2Cl_2 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2\!<\!\begin{array}{l}CH{=}N\\CCl_2\cdot NH\end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. 7.8-Dimethoxy-phthalazon-(1) (Syst. No. 3636) mit 1 Tl. Phosphorpentachlorid und 1 Tl. Phosphoroxychlorid auf 125° (LIEBERMANN, BISTRZYCKI, *B.* **26**, 533; JACOBSON, *B.* **27**, 1425). — Gelbe Warzen (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei 260° (L., B.). — Zerfällt beim Schütteln mit Wasser in 4-Chlor-5.6-dimethoxy-phthalazin (S. 486) und Salzsäure (L., B.; J.).

2. ***5.6-Dioxy-2-methyl-benzimidazol*** $C_8H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

$$(HO)_2C_6H_2\!<\!\begin{array}{c}N\\NH\end{array}\!\!>\!C\cdot CH_3$$

5.6-Dimethoxy-2-methyl-benzimidazol $C_{10}H_{12}O_2N_2 = (CH_3\cdot O)_2C_6H_2\!<\!\begin{array}{c}N\\NH\end{array}\!\!>\!C\cdot CH_3$. *B.* Beim Kochen von 4.5-Diamino-veratrol mit Essigsäure (MOUREU, *C. r.* **125**, 33). — F: ca. 170°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Äther.

3. *5.2¹(bezw. 6.2¹)-Dioxy-2-methyl-benzimidazol, 5(bezw. 6)-Oxy-2-oxymethyl-benzimidazol* $C_8H_8O_2N_2$, Formel I bezw. II.

I. $HO\cdot C_6H_3<^{N}_{NH}>C\cdot CH_2\cdot OH$ II. $HO\cdot C_6H_3<^{NH}_{N}>C\cdot CH_2\cdot OH$

5(bezw. 6) - Äthoxy - 2 - phenoxymethyl - benzimidazol $C_{16}H_{16}O_2N_2$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3<^{N}_{NH}>C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Phenoxyessigsäure mit 3.4-Diamino-phenetol auf 140—160° (COHN, *J. pr.* [2] **63**, 188). — Blättchen. F: 168—169°. Leicht löslich in Methanol, sehr schwer in Benzol. — Hydrochlorid. Flocken. Schwer löslich in Salzsäure. — Sulfat. Flocken. Sehr schwer löslich in Wasser. — Pikrat. Blättchen (aus Alkohol). F: 211—212°. Leicht löslich in Alkohol.

5(bezw. 6) - Äthoxy - 2 - p - kresoxymethyl - benzimidazol $C_{17}H_{18}O_2N_2$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3<^{N}_{NH}>C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von p-Kresoxyessigsäure mit 3.4-Diamino-phenetol auf 170° (COHN, *J. pr.* [2] **63**, 189). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 145—146°. — Pikrat. Krystallinischer Niederschlag (aus Alkohol). F: ca. 226—227°. Schwer löslich in Alkohol.

5(bezw. 6) - Äthoxy - 2 - carvacroxymethyl - benzimidazol $C_{20}H_{24}O_2N_2$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3<^{N}_{NH}>C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Aus Carvacroxyessigsäure (Bd. VI, S. 530) und 3.4-Diamino-phenetol beim Erhitzen auf 140—150° (COHN, *J. pr.* [2] **63**, 190). — Krystalle (aus Äther-Petroläther). F: 124—125°. — Pikrat. Gelbe, grünstichige Blättchen (aus Alkohol). F: 204°.

5(bezw. 6) - Äthoxy - 2 - thymoxymethyl - benzimidazol $C_{20}H_{24}O_2N_2$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3<^{N}_{NH}>C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von Thymoxyessigsäure (Bd. VI, S. 538) und 3.4-Diamino-phenetol auf 140—150° (COHN, *J. pr.* [2] **63**, 189). — Krystalle (aus Äther-Ligroin). F: 84—86°. Mäßig löslich in Ligroin. — Hydrochlorid. Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). F: 208°. — Pikrat. Krystalle (aus Alkohol). F: 194°.

5(bezw. 6) - Äthoxy - 2 - α - naphthoxymethyl - benzimidazol $C_{20}H_{18}O_2N_2$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3<^{N}_{NH}>C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_{10}H_7$. *B.* Beim Erhitzen von α-Naphthoxyessigsäure mit 3.4-Diamino-phenetol (COHN, *J. pr.* [2] **63**, 191). — Krystalle (aus Alkohol). F: 190°. Sehr schwer löslich in Benzol. — Pikrat. F: 227—228°. Schwer löslich in Alkohol.

5(bezw. 6) - Äthoxy - 2 - β - naphthoxymethyl - benzimidazol $C_{20}H_{18}O_2N_2$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3<^{N}_{NH}>C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_{10}H_7$. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (COHN, *J. pr.* [2] **63**, 191). — Krystalle (aus Methanol-Benzol). F: 163—165°. — Hydrochlorid. F: ca. 221°. — Pikrat. F: 249—250° (Zers.).

5(bezw. 6)-Äthoxy-2-[(2-methoxy-phenoxy)-methyl]-benzimidazol $C_{17}H_{18}O_3N_2$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3<^{N}_{NH}>C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methoxy-phenoxyessigsäure mit 3.4-Diamino-phenetol (COHN, *J. pr.* [2] **63**, 190). — Nädelchen. F: 122—123°. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Wasser). — Pikrat. Grünliche Nadeln (aus Alkohol). F: 173—174° (bei langsamem Erhitzen).

5(bezw. 6) - Äthoxy - 2 - [(2 - methoxy - 4 - allyl - phenoxy) - methyl] -benzimidazol, 5(bezw. 6) - Äthoxy - 2 - eugenoxymethyl - benzimidazol $C_{20}H_{22}O_3N_2$ = $C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_3<^{N}_{NH}>C\cdot CH_2\cdot O\cdot C_6H_3(CH_2\cdot CH:CH_2)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Methoxy-4-allyl-phenoxyessigsäure mit 3.4-Diamino-phenetol auf ca. 160° (COHN, *J. pr.* [2] **63**, 191). — Nadeln. F: 75—76°. — Pikrat. Nadeln (aus Alkohol). F: 125°.

3. **β.γ-Dioxy-β.γ-di-α-pyrryl-butan, α.α'-Dimethyl-α.α'-di-α-pyrryl-äthylenglykol** $C_{12}H_{16}O_2N_2$ = $\left[\begin{matrix}HC—CH\\ \| \quad \|\\ HC\cdot NH\cdot C\cdot C(CH_3)(OH)-\end{matrix}\right]_2$. *B.* Bei der Reduktion von Methyl-α-pyrryl-keton (Bd. XXI, S. 271) mit Natriumamalgam in Wasser (DENNSTEDT, ZIMMERMANN, *B.* **19**, 2204). — Prismen mit $2H_2O$ (aus Äther). Monoklin prismatisch (FOCK, *B.* **19**, 2205; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 526). Schmilzt wasserhaltig bei 98°, wasserfrei bei 120°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Petroläther.

5. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_2N_2$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_8H_6O_2N_2$.

1. *1.4-Dioxy-phthalazin* $C_8H_6O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 1.4-Dioxo-tetrahydrophthalazin, Syst. No. 3591.

2. *5.6-Dioxy-phthalazin* $C_8H_6O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von Chloropiazin (s. u.) mit konz. Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor (GABRIEL, *B.* **36**, 3375). — Orangegelbe Flocken. Sehr schwer löslich in siedendem Nitrobenzol, Äthylbenzoat und Phenol, unlöslich in Chloroform, Äther und Alkohol. — Liefert beim Oxydieren mit Kaliumpermanganat in warmer Kalilauge Pyridazin-dicarbonsäure-(4.5). — $C_8H_6O_2N_2+HCl+H_2O$. Citronengelbe Nadeln (aus Salzsäure). — Hydrojodid. Citronengelbe Nadeln (aus konz. Jodwasserstoffsäure). — Pikrat. Nadeln. F: 197°. Schwer löslich.

4-Chlor-5.6-dimethoxy-phthalazin, Chloropiazin $C_{10}H_9O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Schütteln von 1.1-Dichlor-7.8-dimethoxy-1.2-dihydro-phthalazin (S. 484) mit Soda-Lösung bei Zimmertemperatur (LIEBERMANN, BISTRZYCKI, *B.* **26**, 534). Beim Erwärmen von Opiazon (Syst. No. 3636) mit Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad (GABRIEL, *B.* **36**, 3374). — Nädelchen (aus Aceton + Petroläther). Färbt sich bei langsamem Erhitzen bei 120° bräunlich und ist bei ca. 145° völlig zersetzt (G.); F: 152° (L., B.). Löslich in Alkohol und Eisessig mit gelber Farbe (L., B.). — Verharzt leicht (L., B.). Verhalten gegen Zinkstaub und alkoh. Salzsäure: L., B. Beim Kochen mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor entsteht 5.6-Dioxy-phthalazin (G.).

3. *2.4-Dioxy-chinazolin* $C_8H_6O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.4-Dioxo-tetrahydrochinazolin, N.N'-Benzoylen-harnstoff, Syst. No. 3591.

2.4-Dimethoxy-chinazolin $C_{10}H_{10}O_2N_2 = N_2C_8H_4(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 2.4-Dichlor-chinazolin und 2 Mol Natriummethylat-Lösung (ABT, *J. pr.* [2] **39**, 152). — Nadeln (aus Alkohol). F: 66° (A.), 67° (BOGERT, MAY, *Am. Soc.* **31**, 512). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Methanol, sehr leicht in Alkohol (A.). Ist leicht mit Wasserdampf flüchtig (B., M.). Schwach hygroskopisch (A.). — Bei längerem Erhitzen mit Wasser entsteht N.N'-Benzoylen-harnstoff (A.).

2.4-Diäthoxy-chinazolin $C_{12}H_{14}O_2N_2 = N_2C_8H_4(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Aus 2.4-Dichlor-chinazolin und Natriumäthylat-Lösung (BOGERT, MAY, *Am. Soc.* **31**, 512). — Angenehm riechende Nadeln. F: 50—51°. Ist leicht mit Wasserdampf flüchtig. — Wird beim Kochen mit konz. Salzsäure zu N.N'-Benzoylen-harnstoff verseift.

2.4-Dipropyloxy-chinazolin $C_{14}H_{18}O_2N_2 = N_2C_8H_4(O\cdot CH_2\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Durch Einw. von Natriumpropylat-Lösung auf 2.4-Dichlor-chinazolin (BOGERT, MAY, *Am. Soc.* **31**, 513). — Angenehm riechende Nadeln (aus Wasser). F: 40—41°. — Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure zu N.N'-Benzoylen-harnstoff verseift.

4-Oxy-2-mercapto-chinazolin $C_8H_6ON_2S$, Formel I, ist desmotrop mit 4-Oxo-2-thion-tetrahydrochinazolin, Syst. No. 3591.

2.4-Dimercapto-chinazolin $C_8H_6N_2S_2$, Formel II, ist desmotrop mit 2.4-Dithion-tetrahydrochinazolin, Syst. No. 3591.

4. *2.3-Dioxy-chinoxalin* $C_8H_6O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.3-Dioxo-tetrahydrochinoxalin, N.N'-o-Phenylen-oxamid, Syst. No. 3591.

5. *5.8-Dioxy-1.6 (oder 1.7)-naphthyridin*, Dioxychinopyrin $C_8H_6O_2N_2$, Formel III oder IV, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Kochen von 5.8-Dioxy-1.6(oder 1.7)-naphthyridin-carbonsäure-(7 oder 6)-methylester mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) (FELS, *B.* **37**, 2134). — Gelbe Nadeln. Färbt sich zwischen 225° und 245° dunkel, ohne zu

schmelzen. Leicht löslich in verd. Säuren, Alkalilaugen, Alkalicarbonaten und Ammoniak mit gelber bis braungelber Farbe. — Durch Einw. von Wasserstoffperoxyd auf Dioxychinopyrin in heißem verdünntem Ammoniak und Ansäuern mit Salzsäure entsteht das Hydrochlorid der Verbindung $C_{16}H_8O_4N_4$ oder $C_{16}H_{10}O_4N_4$ (s. u.). Die gleiche Verbindung entsteht auch durch Einw. von Luft auf die Lösung in Wasser, Alkohol oder Alkalilauge. — Hydrochlorid. Chromgelbe Krystalle. — Hydrojodid. Hellorangerote Prismen (aus Wasser). — Chloroaurat. Rötliche Nadeln. — $2C_8H_6O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Braune Krystalle. Wird bei 225° schwarzbraun und schmilzt nicht bis 285°. — Pikrat $C_8H_6O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Goldgelbe Nadeln oder Blättchen (aus verd. Salzsäure). Färbt sich bei 100° dunkel und schmilzt bei 205° (Zers.).

Verbindung $C_{16}H_8O_4N_4$ oder $C_{16}H_{10}O_4N_4$. — $C_{16}H_8O_4N_4 + 2HCl$ oder $C_{16}H_{10}O_4N_4 + 2HCl$. *B.* s. o. Ziegelrote Krystalle (aus Salzsäure) (F., *B.* 37, 2136). — Chloroaurat. Braune Krystalle. — Chloroplatinat. Bordeauxrote Nadeln.

6. ***1.4-Dioxy-2.7-naphthyridin, 1.4-Dioxy-copyrin*** $C_8H_6O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Durch Kochen von 1.4-Dioxy-2.7-naphthyridin-carbonsäure-(3)-methylester mit Bromwasserstoffsäure (D: 1,49) oder Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) (GABRIEL, COLMAN, *B.* 35, 1361). — Wurde nicht ganz rein erhalten. Graugelbe Schuppen oder hellgelbe Nadeln. Färbt sich zwischen 195° und 240° dunkel, ohne zu schmelzen. Läßt sich nicht ohne Zersetzung umkrystallisieren. Löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Essigester und Aceton. Leicht löslich in verd. Säuren; leicht löslich in Ammoniak, Alkalilaugen und Alkalicarbonaten mit orangegelber Farbe. — Beim Erwärmen der Lösung in verd. Soda-Lösung auf dem Wasserbad unter Luftzutritt oder beim Versetzen der Lösung in heißer Kalilauge mit Kaliumpersulfat entsteht das entsprechende Alkalisalz der Verbindung $C_{16}H_8O_4N_4$ oder $C_{16}H_{10}O_4N_4$ (s. u.). Liefert beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im Rohr auf 170° 4-Äthyl-pyridin-carbonsäure-(3). — Hydrochlorid. Orangegelbe Schuppen. — Hydrojodid. Orangerote Krystalle. — $2C_8H_6O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln. Färbt sich von 100° an dunkel. — Pikrat $C_8H_6O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Orangegelbe bis bräunlichgelbe Nadeln und Tafeln. Wird bei 100° orangerot und sintert bei 195° unter Schwarzfärbung.

OH
N N
OH

Verbindung $C_{16}H_8O_4N_4$ oder $C_{16}H_{10}O_4N_4$. *B.* s. o. — Die Lösungen der Alkalisalze in Wasser sind tiefviolett (G., C., *B.* 35, 1366). — $C_{16}H_8O_4N_4 + 2HCl$ oder $C_{16}H_{10}O_4N_4 + 2HCl$. Granatrotes Krystallpulver.

2. **4.5-Dioxy-3-phenyl-pyrazol** $C_9H_8O_2N_2$ = HO·C——C·C_6H_5 / HO·C·NH·N bezw. desmotrope Formen.

4.5-Dioxy-1.3-diphenyl-pyrazol $C_{15}H_{12}O_2N_2$ = HO·C——C·C_6H_5 / HO·C·N(C_6H_5)·N ist desmotrop mit 4.5-Dioxo-1.3-diphenyl-pyrazolidin, Syst. No. 3591.

3. **5.8-Dioxy-2.3-dimethyl-chinoxalin** $C_{10}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

HO
N ·CH_3
N ·CH_3
HO

5.8-Diäthoxy-2.3-dimethyl-chinoxalin $C_{14}H_{18}O_2N_2 = N_2C_8H_2(CH_3)_2(O·C_2H_5)_2$. *B.* Aus dem salzsauren Salz des (nicht näher beschriebenen) 2.3-Diamino-hydrochinon-diäthyläthers und Diacetyl (NIETZKI, RECHBERG, *B.* 23, 1212). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 127°.

4. **[5-Äthyl-chinuclidyl-(2)]-[6-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(4)]-carbinol** $C_{19}H_{28}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

C_2H_5·HC—CH—CH_2
CH_2
CH_2
H_2C—N——CH·CH(OH)·HC
OH
NH
CH_2·CH_2

[5-(α-Chlor-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[6-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(4)]-carbinol, Hydrochlortetrahydroapochinin $C_{19}H_{27}O_2N_2Cl = NC_7H_{11}(CHCl·CH_3)·CH(OH)·C_9H_8(OH)NH$. Vgl. hierzu die Angaben bei [5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(4)]-carbinol, S. 489.

6. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_2N_2$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_{10}H_8O_2N_2$.

1. *6-Oxy-3-[4-oxy-phenyl]-pyridazin* $C_{10}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 6-Oxo-3-[4-oxy-phenyl]-1.6-dihydro-pyridazin, Syst. No. 3635.

6-Methoxy-3-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-pyridazin $C_{12}H_{11}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 6-Chlor-3-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-pyridazin mit Natriummethylatlösung (POPPENBERG, *B.* **34**, 3260). — Nädelchen. F: 137°. — **Pikrat** $C_{12}H_{11}O_2N_2Br + C_6H_3O_7N_3$. Nadeln. F: 146°.

6-Äthoxy-3-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-pyridazin $C_{13}H_{13}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 6-Chlor-3-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-pyridazin mit Natriumäthylat-Lösung (POPPENBERG, *B.* **34**, 3261). — Stäbchen. F: 114°. — **Pikrat** $C_{13}H_{13}O_2N_2Br + C_6H_3O_7N_3$. F: 154°.

2. *4.6-Dioxy-2-phenyl-pyrimidin* $C_{10}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 4.6-Dioxo-2-phenyl-1.4.5.6-tetrahydro-pyrimidin, Syst. No. 3592.

3. *2.6-Dioxy-4-phenyl-pyrimidin* $C_{10}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.6-Dioxo-4-phenyl-1.2.3.6-tetrahydro-pyrimidin, Syst. No. 3592.

4. *2.4-Dioxy-5-phenyl-pyrimidin* $C_{10}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.4-Dioxo-5-phenyl-1.2.3.4-tetrahydro-pyrimidin, Syst. No. 3592.

2. γ.δ-Dioxy-γ.δ-di-α-pyridyl-hexan, α.α'-Diäthyl-α.α'-di-α-pyridyl-äthylenglykol

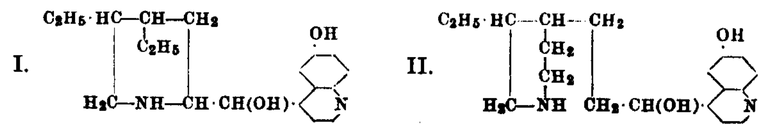
$C_{16}H_{20}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Äthyl-α-pyridyl-carbinol beim Behandeln von Äthyl-α-pyridyl-keton mit Natriumamalgam und verd. Alkohol (ENGLER, BAUER, *B.* **24**, 2532). — Nadeln (aus Alkohol). F: 135—136°. — $C_{16}H_{20}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Hellgelbe Prismen (aus Wasser).

3. δ.ε-Dioxy-δ.ε-di-α-pyridyl-octan, α.α'-Dipropyl-α.α'-di-α-pyridyl-äthylenglykol

$C_{18}H_{24}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben Propyl-α-pyridyl-carbinol beim Behandeln von Propyl-α-pyridyl-keton mit Natriumamalgam und verd. Alkohol (ENGLER, MAJMON, *B.* **24**, 2538). — Nadeln (aus Alkohol). F: 146° (unkorr.). Löslich in Säuren.

4. Dioxy-Verbindungen $C_{19}H_{26}O_2N_2$.

1. *[4.5-Diäthyl-piperidyl-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinol* oder *{β-[3-Äthyl-piperidyl-(4)]-äthyl}-[6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinol* $C_{19}H_{26}O_2N_2$, Formel I oder II.



[4-Äthyl-5-(α-jod-äthyl)-piperidyl-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinol (?) oder **{β-[3-(α-Jod-äthyl)-piperidyl-(4)]-äthyl}-[6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinol (?)** $C_{19}H_{25}O_2N_2I = HNC_5H_7(CHI\cdot CH_3)(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(OH)N$ (?) oder $HNC_5H_8(CHI\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(OH)N$ (?). *B.* Bei 24-stündigem Erhitzen von Nichin (S. 490) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,9) auf dem Wasserbad (SKRAUP, *M.* **14**, 440, 441). — Amorph. Leicht löslich in Kalilauge. — $C_{19}H_{25}O_2N_2I + 2HI$. Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 219—220°. Schwer löslich in absol. Alkohol.

[4-Äthyl-5-(α-jod-äthyl)-piperidyl-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-carbinol (?) oder {β-[3-(α-Jod-äthyl)-piperidyl-(4)]-äthyl}-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-carbinol (?) $C_{20}H_{27}O_2N_2I = HNC_5H_7(CHI\cdot CH_3)(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$ (?) oder $HNC_5H_8(CHI\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$ (?), **Hydrojodnichin, Hydrojodchinhydrin.** *B.* Bei 2½-stündigem Erhitzen von Nichin (S. 490) mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) auf dem Wasserbad (SKRAUP, *M.* **14**, 440). — Nadeln. Sintert im Capillarrohr bei ca. 60°, erstarrt wieder und schmilzt dann bei 165—170°. Unlöslich in Alkalien. — $C_{20}H_{27}O_2N_2I + 2HI$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 227° (Zers.).

Isonichin $C_{20}H_{26}O_2N_2$ (vielleicht diastereoisomer mit Nichin, S. 490). *B.* Neben viel Nichin bei 1-stündigem Kochen von Hydrojodnichin-bis-hydrojodid mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge (SKRAUP, *M.* **14**, 441). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 208—209°. Schwer löslich in Äther. Die Lösung in verd. Schwefelsäure fluoresciert intensiv blau. — Gibt mit Chlorwasser und Ammoniak eine grüne Färbung bezw. Fällung. — $C_{20}H_{26}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Prismen.

2. ***[5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[6-oxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(4)]-carbinol*** $C_{19}H_{26}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

$CH_2{:}CH\cdot HC—CH—CH_2$ | CH_2 | CH_2 | $H_2C—N—CH\cdot CH(OH)\cdot HC\langle$ (OH-Benzolring) NH, $CH_2\cdot CH_2$

[5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[6-methoxy-1.2.3.4-tetrahydro-chinolyl-(4)]-carbinol, Tetrahydrochinidin und Tetrahydrochinin $C_{20}H_{28}O_2N_2 = NC_7H_{11}(CH{:}CH_2)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_8(O\cdot CH_3)NH$. Die von KONEK v. NORWALL, *B.* **29**, 804 durch Reduktion von Chinidin mit Natrium in siedendem Amylalkohol erhaltene, als Tetrahydrochinidin beschriebene Verbindung sowie ihr Nitrosoderivat sind wohl als Gemische anzusehen (vgl. Chininfabr. ZIMMER & Co., D.R.P. 234137; *Frdl.* **10**, 1204). Dasselbe gilt für die von KONEK v. NORWALL, *B.* **29**, 803 und LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* **16**, 630 durch Reduktion von Chinin mit Natrium in siedendem Amylalkohol bezw. Äthylalkohol erhaltene, als Tetrahydrochinin aufgefaßte Verbindung sowie für ihr Acetylderivat, ihr Nitrosoderivat und das durch Erhitzen von Tetrahydrochinin mit Salzsäure erhaltene Hydrochlortetrahydroapochinin.

7. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2N_2$.

1. **4.7-Dioxy-5.6-benzo-indazol, 1′.4′-Dioxy-[naphtho-2′.3′:3.4-pyrazol]**[1]) bezw. **4.7-Dioxo-4.7.8.9-tetrahydro-5.6-benzo-indazol, 1′.4′-Dioxo-1′.2′.3′.4′-tetrahydro-[naphtho-2′.3′:3.4-pyrazol]**[1]) $C_{11}H_8O_2N_2$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen. Eine Verbindung, der früher die Formel II erteilt wurde, ist nach FIESER, PETERS, *Am. Soc.* **53** [1931], 4081, 4088 als 5.6-Benzo-indazolchinon-(4.7) aufzufassen und demgemäß Syst. No. 3594 eingeordnet.

I. (Naphthalinring mit 2 OH) $CH\!\!\gg\!N$, NH II. (Benzolring) $CO—CH—CH\!\!\gg\!N$, $CO—CH—NH$

2. Dioxy-Verbindungen $C_{12}H_{10}O_2N_2$.

1. ***2.6-Dioxy-9.10-dihydro-phenazin*** $C_{12}H_{10}O_2N_2$, Formel III.

9.10-Bis-[4-methoxy-phenyl]-2.6-dimethoxy-9.10-dihydro-phenazin („Dianisyldihydroanisazin") $C_{28}H_{26}O_4N_2$, Formel IV. *B.* Durch Oxydation von 4.4′-Dimethoxy-

III. HO· (Ring) NH, NH (Ring) ·OH IV. $CH_3\cdot O\cdot$ (Ring) $N(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)$, $N(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)$ (Ring) $\cdot O\cdot CH_3$

diphenylamin (WIELAND, *B.* **41**, 3494) oder von N.N-Bis-[4-methoxy-phenyl]-hydrazin (W., *B.* **41**, 3504) mit Kaliumpermanganat in Aceton. Beim Behandeln von Tetrakis-[4-methoxy-phenyl]-tetrazon (Bd. XVI, S. 751) mit Chlorwasserstoff in Äther + Chloroform oder mit Brom in Chloroform oder mit Eisessig und Zerlegen der entstandenen Phenazoniumverbindungen mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoh. Lösung (W., *B.* **41**, 3505). — Hellgelbe Nadeln

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

(aus Toluol). F: 290° (W., *B.* **41**, 3495). Destilliert unter geringer Zersetzung (W., *B.* **41**, 3495). Leicht löslich in heißem Äthylenbromid, schwerer in heißen aromatischen Kohlenwasserstoffen mit hellgelber Farbe, schwer in Aceton und Chloroform, kaum in Alkohol und Äther; löst sich langsam in Eisessig mit roter Farbe; löslich in konz. Schwefelsäure mit karmoisinroter Farbe (W., *B.* **41**, 3495, 3496). — Bei Behandlung von Dianisyldihydroanisazin mit $4^0/_0$iger ätherischer Salzsäure in Toluol erhält man eine Additionsverbindung von 2.6-Dimethoxy-phenazin-bis-[chlor-(4-methoxy-phenylat)]-(9.10) mit 9.10-Bis-[4-methoxy-phenyl]-2.6-dimethoxy-9.10-dihydro-phenazin[1]) (W., *B.* **41**, 3495; vgl. KEHRMANN, MICEWICZ, *B.* **45** [1912], 2647; W., *B.* **46** [1913], 3299). Beim Oxydieren mit Salpetersäure, Ferrichlorid oder mit Brom in Chloroform + Benzol entstehen unbeständige grüne Lösungen (W., *B.* **41**, 3497).

2. ***2.5'-Dioxy-3.4-dihydro-[benzo-1'.2':5.6-chinoxalin]***[2]), ***5.7'-Dioxy-1.6-dihydro-[naphtho-1'.2':2.3-pyrazin]***[2]) $C_{12}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 5'-Oxy-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-[benzo-1'.2':5.6-chinoxalin], Syst. No. 3635.

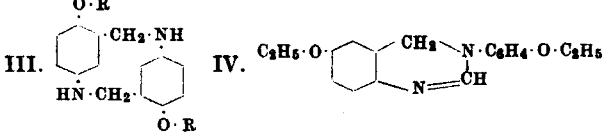
HO … NH—CH₂ … N=C·OH

3. **5(bezw. 6)-Oxy-2-[2-oxy-phenyl]-benzimidazolin** $C_{13}H_{12}O_2N_2$, Formel I.

I. HO·C_6H_3<(NH)(NH)>CH·C_6H_4·OH   II. CH_3·O·C_6H_3<(N(C_6H_5))(NH)>CH·C_6H_4·OH

1-Phenyl-6-methoxy-2-[2-oxy-phenyl]-benzimidazolin $C_{20}H_{18}O_2N_2$, Formel II. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XIII, S. 565.

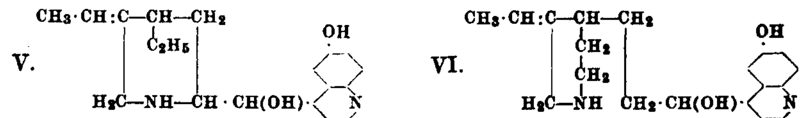
4. **Dioxy-Verbindung** $C_{14}H_{14}O_2N_2$, Formel III (R = H).



Verbindung $C_{18}H_{22}O_2N_2$, Formel IV (R = C_2H_5). Diese Formel wurde von GOLDSCHMIDT (*Ch. Z.* **21**, 395; **25**, 178) der aus p-Phenetidin und Formaldehyd in Gegenwart von Salzsäure entstehenden Verbindung erteilt. Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] ist sie von MAFFEI (*G.* **58** [1928], 267) als 3-[4-Äthoxy-phenyl]-6-äthoxy-3.4-dihydro-chinazolin (Formel IV) erkannt worden; sie ist mit dieser Formel S. 378 eingeordnet.

5. **Dioxy-Verbindungen** $C_{19}H_{24}O_2N_2$.

1. ***[4-Äthyl-5-äthyliden-piperidyl-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinol*** oder ***{β-[3-Äthyliden-piperidyl-(4)]-äthyl}-[6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinol*** $C_{19}H_{24}O_2N_2$, Formel V oder VI.



[4-Äthyl-5-äthyliden-piperidyl-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-carbinol (?) oder **{β-[3-Äthyliden-piperidyl-(4)]-äthyl}-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-carbinol (?)** $C_{20}H_{26}O_2N_2$ = HNC_5H_6(:CH·CH_3)(C_2H_5)·CH(OH)·C_9H_5(O·CH_3)N (?) oder HNC_5H_7(:CH·CH_3)·CH_2·CH_2·CH(OH)·C_9H_5(O·CH_3)N (?), **Nichin, Chinhydrin.** Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. LÉGER, *C. r.* **169** [1919], 799; *Bl.* [4] **27** [1920], 65; JUNGFLEISCH, LÉGER, *A. ch.* [9] **14** [1920], 183; SUSZKO, *Bl. internat. Acad. polon. des Scie. et Lettres* **1925**, 131; *C.* **1926** I, 1199. — *B.* Beim Behandeln von Hydrochlorchinin mit alkoh. Kali (Chininfabr. ZIMMER & Co., Privatmitt.). Beim Behandeln von Hydrojodchinin (S. 497) mit Silbernitrat in verd. Alkohol (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* **14**, 555). Neben anderen Verbindungen bei 1-stündigem Kochen von Hydrojodchinin-bis-hydrojodid mit wäßrig-alkoholischer Kalilauge

---

[1]) Verbindungen dieser Art werden neuerdings auf Grund potentiometrischer Analysen von MICHAELIS, (*J. biol. Chem.* **92** [1931], 211; *Am. Soc.* **53** [1931], 2953; **55** [1933], 1481; vgl. a. MICH., Oxydations-Reduktions-Potentiale [Berlin 1933], S. 107) als monomolekulare Radikale formuliert.

[2]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

(SKRAUP, *M.* **14**, 431, 433; vgl. LI., FL.). — Nadeln mit $2H_2O$ (aus Wasser oder verd. Alkohol). Wird bei 100° wasserfrei (SK.). Schmilzt im Capillarrohr wasserhaltig bei ca. 102°, wasserfrei bei 146° (SK.; vgl. ROSENMUND, KITTLER, *Ar.* **262** [1924], 23). Leicht löslich in Chloroform, löslich in heißem Wasser (SK.). Ist wasserfrei in Äther löslich (LI., FL.; RO., KI.). $[\alpha]_D^{20}$: —129,0° (98%iger Alkohol; c = 1) (SK.). Die Lösung in verd. Schwefelsäure fluoresciert blau (SK.). — Wird von Permanganat in saurer Lösung leicht angegriffen (SK.). Liefert beim Behandeln mit Chromschwefelsäure Essigsäure und wenig Chininsäure (Bd. XXII, S. 234) (SK.). Beim Behandeln mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung unter Kühlung bildet sich N-Nitroso-nichin-nitrat (SK.; vgl. SU.). Gibt bei $2^1/_2$-stündigem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) auf dem Wasserbad Hydrojodnichin-bis-hydrojodid (S. 489), bei 24-stündigem Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,9) auf dem Wasserbad entsteht das Bis-hydrojodid des [4-Äthyl-5-(α-jod-äthyl)-piperidyl-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinols (?) oder {β-[3-(α-Jod-äthyl)-piperidyl-(4)]-äthyl}-[6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinols (?) (S. 488) (SK.). Einw. von Äthyljodid: SK.; vgl. SU. — Gibt mit Chlorwasser und Ammoniak eine grüne Färbung (SK.). — $C_{20}H_{26}O_2N_2 + 2HCl$. Prismen. F: 236—237° (Bräunung) (SK.; vgl. SU.). Leicht löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol (SK.). — $C_{20}H_{26}O_2N_2 + 2HI$. Gelbe Prismen (aus HI-haltigem verdünntem Alkohol). F: 221—222° (SK.). Schwer löslich in kaltem Wasser (SK.). — $2C_{20}H_{26}O_2N_2 + H_2SO_4 + 10H_2O$. Nadeln (SK.). — $C_{20}H_{26}O_2N_2 + H_2SO_4 + 3{,}5H_2O$. Nadeln. Unlöslich in absol. Alkohol, ziemlich leicht löslich in Wasser (SK.; vgl. LI., FL.). — $C_{20}H_{26}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Gelb, amorph. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (SK.). — Oxalat $C_{20}H_{26}O_2N_2 + 2C_2H_2O_4$. Nadeln. F: 194° (SK.). Schwer löslich in heißem Alkohol, löslich in heißem Wasser (SK.; vgl. LI., FL.).

Eine mit Nichin diastereoisomere Verbindung liegt vielleicht in dem S. 489 beschriebenen Isonichin vor.

N-Nitrosoderivat $C_{20}H_{25}O_3N_3 = ON\cdot NC_5H_6(:CH\cdot CH_3)(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$ (?) oder $ON\cdot NC_5H_7(:CH\cdot CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$ (?). *B.* Beim Behandeln von Nichin mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung unter Kühlung (SKRAUP, *M.* **14**, 444). — Amorph. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol (SK.). — Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Salzsäure Nichin-bis-hydrochlorid (SUSZKO, *Bl. internat. Acad. polon. des Scie. et Lettres* **1925**, 150; *C.* **1926** I, 1201; vgl. SK.). — Gibt mit Schwefelsäure und etwas Phenol nach längerem Aufbewahren eine schwache Grünfärbung (SU.; vgl. SK.). — $C_{20}H_{25}O_3N_3 + HNO_3$. Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 186° (SU.; GIEMSA, OESTERLIN, *B.* **64** [1931], 61; vgl. SK.).

2. ***[5-Äthyl-chinuclidyl-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinol*** $C_{19}H_{24}O_2N_2$, Formel I [1]). Das von dieser Formel sich ableitende [5-Äthyl-chinuclidyl-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-carbinol ist in zwei diastereoisomeren, als Hydrochinidin und Hydrochinin bezeichneten Formen bekannt, die sich durch die sterische Anordnung an den mit * gekennzeichneten Kohlenstoffatomen unterscheiden [2]). Zur Stereochemie der Chinidin-Chinin-Reihe vgl. RABE, *A.* **373** [1910], 89; **492** [1931], 251; **514** [1934], 62.

I. $C_2H_5\cdot HC—CH—CH_2$ / CH_2 / CH_2 / $H_2C—N——CH\cdot CH(OH)\cdot$ (Chin, mit OH) — Chld / Ch

a) ***Sterisch dem Hydrocinchonin entsprechendes [5-Äthyl-chinuclidyl-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinol, Dihydrocupreidin, Hydrocupreidin*** $C_{19}H_{24}O_2N_2$, Formel I (s. o.). Vgl. hierzu die Reaktion von Hydrochinidin mit Salzsäure, S. 492.

[5-Äthyl-chinuclidyl-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-carbinol, Dihydrochinidin, Hydrochinidin, Hydroconchinin $C_{20}H_{26}O_2N_2 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *V.* und *Darst.* Findet sich als Begleiter des Chinidins in den Chinarinden und ist im käuflichen Chinidinsulfat sowie in den bei der Gewinnung des Chinidins abfallenden Mutterlaugen enthalten (FORST, BOEHRINGER, *B.* **14**, 1954; **15**, 520, 1656, 1658; HESSE, *B.* **15**, 855, 3010). — Trennung des Hydrochinidins von Chinidin durch Behandeln mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung, wodurch nur Chinidin oxydiert wird: F., B., *B.* **14**, 1954; **15**, 1659; HES., *B.* **15**, 3011. — Nadeln mit $2^1/_2H_2O$ (F., B., *B.* **14**, 1955; **15**, 1657; HES., *B.* **15**, 855; vgl. GIEMSA, HALBERKANN, *B.* **54** [1921], 1201; EMDE, *Helv.* **15** [1932], 575). Ist bei 120°

[1]) Vgl. hierzu S. 404 Anm. 1.

[2]) Die beiden anderen, aus dieser sterischen Anordnung sich ergebenden Isomeren, das mit Hydrochinidin am Carbinolkohlenstoffatom stereoisomere Epihydrochinidin und das entsprechende Epimere des Hydrochinins, das Epihydrochinin, wurden nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von RABE und Mitarbeitern, *A.* **492**, 257 dargestellt. Über die Enantiostereoisomeren des Hydrochinidins und Hydrochinins sowie über racemisches Hydrochinin vgl. RABE, SCHULTZE, *B.* **66**, 121, 122.

wasserfrei (F., B., *B.* **15**, 1657). F: 166—167° (F., B., *B.* **14**, 1955), 168° (unkorr.) (HES., *B.* **15**, 855). Schwer löslich in Äther, leicht in heißem Alkohol (F., B., *B.* **14**, 1955; HES., *B.* **15**, 855) und in Chloroform (HES., *B.* **15**, 855). $[\alpha]_D^{17}$: +231,3° (wasserfreie Base in absol. Alkohol; c = 2), +233,6° (1 Vol 96%iger Alkohol + 2 Vol. Chloroform; c = 2,4) (G., HAL., *B.* **54** [1921], 1201; vgl. F., B., *B.* **14**, 1955; vgl. a. RABE, HUNTENBERG, SCHULTZE, VOLGER, *B.* **64** [1931], 2499; RA., *A.* **492** [1931], 252; EMDE, *Helv.* **15** [1932], 575; HENRY, SOLOMON, *Soc.* **1934**, 1924; THRON, DIRSCHERL, *A.* **515** [1935], 256). Die Lösung in verd. Schwefelsäure fluoresciert blau (F., B., *B.* **14**, 1955; HES., *B.* **15**, 855). Die alkoh. Lösung reagiert alkalisch (F., B., *B.* **14**, 1955). — Ist gegen Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung beständig (F., B., *B.* **14**, 1955; HES., *B.* **15**, 856). Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure Chininsäure (Bd. XXII, S. 234) (F., B., *B.* **15**, 520) und Cincholoipon (Bd. XXII, S. 11) (SKRAUP, WÜRSTL, *M.* **10**, 220; vgl. KOENIGS, *A.* **347**, 161). Bei längerem Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,125) im Rohr auf 140—150° entstehen Methylchlorid und das nicht näher beschriebene Bis-hydrochlorid des Hydrocupreidins (F., B., *B.* **15**, 1658; vgl. HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41** [1919], 818). Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure bildet sich Hydrochinidinschwefelsäure (s. u.) (HES., *A.* **243**, 150; vgl. GIEMSA, OESTERLIN, *B.* **64** [1931], 57). — Gibt bei der Einw. von Chlorwasser und Ammoniak eine grüne Färbung (F., B., *B.* **14**, 1955; HES., *B.* **15**, 856). — Wirkt antipyretisch so stark wie Chinin (vgl. ROHDE in HEFFTERS Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. II [Berlin 1920], S. 91 und S. FRÄNKEL, Die Arzneimittel-Synthese, 5. Aufl. [Berlin 1921], S. 242).

$C_{20}H_{26}O_2N_2$ + HCl. Tafeln. Leicht löslich in Wasser (FORST, BOEHRINGER, *B.* **15**, 1657). $[\alpha]_D^{20}$: +183,9° (Wasser; c = 1,3) (HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41** [1919], 827; vgl. F., B., *B.* **15**, 1657). — $C_{20}H_{26}O_2N_2$ + HBr. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser (F., B., *B.* **15**, 1657). — $C_{20}H_{26}O_2N_2$ + HI. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (F., B., *B.* **14**, 1956). — $C_{20}H_{26}O_2N_2 + 2HI + 3H_2O$. Orangegelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser (F., B., *B.* **15**, 1657). — $2C_{20}H_{26}O_2N_2 + H_2SO_4 + 2H_2O$. Nadeln (aus bei 30—50° verdunstender wäßriger Lösung oder aus stark konzentrierter Lösung) (HESSE, *B.* **15**, 3008, 3009; vgl. hierzu GIEMSA, HALBERKANN, *B.* **54** [1921], 1191, 1202). 1 Tl. des wasserhaltigen Salzes löst sich in 92 Tln. Wasser von 16° (HES., *B.* **15**, 3009). Verliert das Krystallwasser bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator (HES., *B.* **15**, 3009). — $2C_{20}H_{26}O_2N_2 + H_2SO_4 + 8H_2O$. Prismen oder Tafeln (aus bei ca. 20° gesättigter, bei ca. 10° verdunstender wäßriger Lösung) (HES., *B.* **15**, 3008, 3009; vgl. G., HAL.). 1 Tl. des wasserhaltigen Salzes löst sich in 81 Tln. Wasser von 16° (HES., *B.* **15**, 3009). Verliert das Krystallwasser bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator (HES., *B.* **15**, 3009). — $2C_{20}H_{26}O_2N_2 + H_2SO_4 + 12H_2O$. Flächenreiche Krystalle (aus bei gewöhnlicher Temperatur verdunstender wäßriger Lösung) (F., B., *B.* **14**, 1956; **15**, 1656; vgl. G., HAL.). Verwittert an der Luft (F., B., *B.* **15**, 1956). — $C_{20}H_{26}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbene Nadeln (F., B., *B.* **14**, 1955). — Benzoat $C_{20}H_{26}O_2N_2 + C_7H_6O_2$. Tafeln (F., B., *B.* **15**, 1658). — Rhodanid $C_{20}H_{26}O_2N_2$ + HCNS. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (F., B., *B.* **15**, 1658). — Salicylat $C_{20}H_{26}O_2N_2 + C_7H_6O_3$. Tafeln (F., B., *B.* **15**, 1658). — Tartrate: $2C_{20}H_{26}O_2N_2 + C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Prismen. Leicht löslich in kaltem Wasser (F., B., *B.* **15**, 1657). — $C_{20}H_{26}O_2N_2 + C_4H_6O_6 + 3H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (F., B., *B.* **15**, 1657, 1658).

Hydrochinidinschwefelsäure $C_{20}H_{26}O_5N_2S$ = $NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(O\cdot SO_3H)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. Zur Formulierung vgl. GIEMSA, OESTERLIN, *B.* **64** [1931], 57. — *B.* Aus Hydrochinidin und konz. Schwefelsäure (HESSE, *A.* **243**, 150). — Nadeln mit $5H_2O$ (H.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Äther (H.).

[5(α-Chlor-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinol, Hydrochlorapochinidin, Hydrochlorapoconchinin $C_{19}H_{23}O_2N_2Cl$ = $NC_7H_{11}(CHCl\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(OH)N$. *B.* Bei längerem Erhitzen von Chinidin mit bei —17° gesättigter Salzsäure im Rohr auf 140—150° (HESSE, *A.* **205**, 341, 343). — Krystalle mit $2H_2O$ (aus Wasser). Ist bei 100° wasserfrei. F: 164° (unkorr.; Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser. $[\alpha]_D^{15}$: +203,7° (wasserfreie Base in 97 vol.-%igem Alkohol; c = 2), +258,4° (1 Mol Base + 3 Mol HCl in Wasser; c = 2). Die Lösung in verd. Schwefelsäure fluoresciert nicht. — Die alkoh. Lösung färbt sich auf Zusatz von Chlorwasser und Ammoniak gelb. — $C_{19}H_{23}O_2N_2Cl + 2HCl$. Blättchen (aus verd. Salzsäure). Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol und mäßig konzentrierter Salzsäure. — $C_{19}H_{23}O_2N_2Cl + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Orangefarbene Krystalle.

[5-(α-Chlor-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-carbinol, Hydrochlorchinidin, Hydrochlorconchinin[1]) $C_{20}H_{25}O_2N_2Cl$ = $NC_7H_{11}(CHCl\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Beim Behandeln von Chinidin-hydrochlorid mit Salzsäure (D: 1,19)

---

[1]) Diese Verbindung ist auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von GOODSON, *Soc.* **1935**, 1094 als ein Gemisch zweier diastereoisomerer Formen zu betrachten.

bei 85° (HESSE, *A.* **276**, 126). — Krystalle. — Gibt bei der Einw. von konz. Schwefelsäure Hydrochlorchinidinschwefelsäure. — $C_{20}H_{25}O_2N_2Cl + 2HCl$.

[5-(α-Chlor-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[6-acetoxy-chinolyl-(4)]-carbinacetat, O.O-Diacetyl-hydrochlorapochinidin, O.O-Diacetyl-hydrochlorapoconchinin $C_{23}H_{27}O_4N_2Cl = NC_7H_{11}(CHCl \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_9H_5(O \cdot CO \cdot CH_3)N$. *B.* Beim Erwärmen von Hydrochlorapochinidin mit Essigsäureanhydrid auf 60—80° (HESSE, *A.* **205**, 350, 352). — Blättchen (aus Äther) von bitterem Geschmack. F: 168° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Äther. $[\alpha]_D^{15}$: +94,6° (1 Mol Base + 3 Mol HCl in Wasser; c = 2). Die Lösung in verd. Schwefelsäure fluoresciert nicht. Gibt mit Chlor und Ammoniak keine Färbung. — $C_{23}H_{27}O_4N_2Cl + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Gelb.

Hydrochlorchinidinschwefelsäure, Hydrochlorconchininschwefelsäure $C_{20}H_{25}O_5N_2SCl = NC_7H_{11}(CHCl \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot SO_3H) \cdot C_9H_5(O \cdot CH_3)N$. Zur Formulierung vgl. GIEMSA, OESTERLIN, *B.* **64** [1931], 57. — *B.* Aus Hydrochlorchinidin und konz. Schwefelsäure in der Kälte (HESSE, *A.* **276**, 126). — $2C_{20}H_{25}O_5N_2SCl + H_2SO_4 + 10H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (H.). — $C_{20}H_{25}O_5N_2SCl + HCl + AuCl_3 + H_2O$. Gelb, krystallinisch (H.). — $2C_{20}H_{25}O_5N_2SCl + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Goldglänzende Nadeln (aus Wasser) (H.).

[5-(α-Jod-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinol, Hydrojodapochinidin, Hydrojodapoconchinin $C_{19}H_{23}O_2N_2I = NC_7H_{11}(CHI \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot C_9H_5(OH)N$. *B.* Das Bis-hydrojodid $C_{19}H_{23}O_2N_2I + 2HI$ entsteht bei 3-stündigem Erwärmen von Chinidin mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) im Wasserbad (SCHUBERT, SKRAUP, *M.* **12**, 669; vgl. LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* **13**, 429). — $C_{19}H_{23}O_2N_2I + HI$. *B.* Beim Behandeln des Bis-hydrojodids mit 1 Mol alkoh. Ammoniak (SCH., SK.). Farblose Krystalle. F: ca. 218—220°. Löslich in $50^0/_0$igem Alkohol, sehr schwer löslich in absol. Alkohol und in Wasser. Löslich in Kalilauge. — $C_{19}H_{23}O_2N_2I + HI + HCl$. Gelbe Nadeln (SCH., SK.). — $C_{19}H_{23}O_2N_2I + 2HI$. Gelbe Tafeln. F: ca. 252° (SCH., SK.). Löslich in Kalilauge (SCH., SK.).

Verbindung $C_{19}H_{22}O_2N_2$. *B.* Aus Hydrojodapochinidin-bis-hydrojodid beim Behandeln mit Silbernitrat oder beim Erwärmen mit Anilin auf 100° (SCHUBERT, SKRAUP, *M.* **12**, 675, 676). — F: 157°. — $C_{19}H_{22}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 110°).

[5-(α-Jod-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-carbinol, Hydrojodchinidin, Hydrojodconchinin $C_{20}H_{25}O_2N_2I = NC_7H_{11}(CHI \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot C_9H_5(O \cdot CH_3)N$. *B.* Man löst Chinidin in überschüssiger Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) unter gelindem Erwärmen auf, kühlt sofort ab und läßt unter Lichtabschluß stehen (SCHUBERT, SKRAUP, *M.* **12**, 669; vgl. LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* **13**, 433); das entstandene Bis-hydrojodid zerlegt man mit sehr verdünntem wäßrigem Ammoniak bei 50° (L., F.). — Prismen (aus Alkohol). F: 205—206° (L., F.). Schwer löslich in Wasser und Äther (L., F.). — $C_{20}H_{25}O_2N_2I + 2HCl + 5H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser (L., F.). — $C_{20}H_{25}O_2N_2I + HI$. *B.* Aus dem Bis-hydrojodid und 1 Mol alkoh. Ammoniak (SCH., SK.; vgl. L., F.). Farblose Krystalle. F: 218° bis 220° (SCH., SK.), 217° (L., F.). Löslich in $50^0/_0$igem Alkohol, sehr schwer löslich in absol. Alkohol und in Wasser (SCH., SK.). Unlöslich in Kalilauge (SCH., SK.). — $C_{20}H_{25}O_2N_2I + HI + HCl$. Gelbe Krystalle (SCH., SK.). — $C_{20}H_{25}O_2N_2I + 2HI$. Gelbe Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 230° (SCH., SK.; L., F.). Unlöslich in Kalilauge (SCH., SK.). — $C_{20}H_{25}O_2N_2I + H_2SO_4 + 3H_2O$. Nadeln (L., F.). — $C_{20}H_{25}O_2N_2I + HNO_3$. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser (L., F.). — $C_{20}H_{25}O_2N_2I + 2HNO_3$. Prismen. Schwer löslich in Wasser (L., F.). — $C_{20}H_{25}O_2N_2I + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$ (im Vakuum getrocknet). Orangefarbene Blättchen (L., F.). — Oxalat des Hydrojodids $2C_{20}H_{25}O_2N_2I + 2HI + C_2H_2O_4$. Gelbe Nadeln (SCH., SK.).

Verbindung $C_{20}H_{24}O_2N_2$. *B.* Beim Behandeln von Hydrojodchinidin-bis-hydrojodid mit Silbernitrat (SCHUBERT, SKRAUP, *M.* **12**, 675). — F: 78—79°. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 110°).

b) ***Sterisch dem Hydrocinchonidin entsprechendes [5-Äthyl-chinuclidyl-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinol, Dihydrocuprein, Hydrocuprein*** $C_{19}H_{24}O_2N_2$, Formel I (S. 491). *B.* Bei 6—8-stündigem Erhitzen von Hydrochininsulfat mit 8 Tln. Salzsäure (D: 1,125) im Rohr auf 140—150° (HESSE, *A.* **241**, 280). Bei 3-stündigem Erhitzen von Hydrochinin-bis-hydrojodid mit 10 Tln. Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) auf dem Wasserbad (PUM, *M.* **16**, 73). — Farbloses, mikrokrystallinisches Pulver mit $2H_2O$ (durch Ammoniak gefällt) (H.). F: 168—170° (H.), 170° (Zers.) (P.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Chloroform, Alkohol und Äther (H.). Die Lösung in verd. Schwefelsäure fluoresciert nicht (H.). Reagiert stark basisch; leicht löslich in Alkalilaugen, ziemlich leicht in Ammoniak (H.). — Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelbraun (H.). Die schwefelsaure Lösung färbt sich beim Versetzen mit Chlorkalk-Lösung, dann mit überschüssigem Ammoniak intensiv grün (H.). — $C_{19}H_{24}O_2N_2 + 2HCl + H_2O$. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser

(H.). — $C_{19}H_{24}O_2N_2 + 2HI$. Krystalle. F: 239—240° (Zers.) (P.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (P.). — $2C_{19}H_{24}O_2N_2 + H_2SO_4$. Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol (H.). — $C_{19}H_{24}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangerote Nadeln. Fast unlöslich in Wasser und verd. Salzsäure (H.). — Tartrat $2C_{19}H_{24}O_2N_2 + C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Nadeln; sehr schwer löslich in Wasser (H.).

[5-Äthyl-chinuclidyl-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-carbinol, Dihydrochinin, Hydrochinin $C_{20}H_{26}O_2N_2 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *V.* und *Darst.* Findet sich als Begleiter des Chinins in den Chinarinden und ist im käuflichen Chininsulfat sowie in den bei der Gewinnung des Chinins abfallenden Mutterlaugen enthalten (HESSE, *A.* **241**, 257, 286). — Trennung des Hydrochinins von Chinin durch fraktionierte Krystallisation der basischen Sulfate und darauffolgende Behandlung mit Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung, wodurch nur Chinin oxydiert wird: HES., *A.* **241**, 257, 258. — Nadeln (aus Äther oder Chloroform), Blättchen (aus Aceton). F: 172,3° (LENZ, *Fr.* **27**, 561). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und wäßr. Aceton, schwer in Wasser (HES., *B.* **15**, 856; *A.* **241**, 258, 259). $[\alpha]_D^{20}$: —142,2° (95 vol.-%iger Alkohol; c = 2,4) (HES., *A.* **241**, 259); $[\alpha]_D^{15}$: —160,3° (Alkohol + Chloroform; c = 2,5) (LENZ). Reagiert alkalisch (HES., *A.* **241**, 259). Leicht löslich in verd. Ammoniak, unlöslich in Alkalilauge (HES., *A.* **241**, 258). Die Lösung in verd. Schwefelsäure fluoresciert blau (HES., *B.* **15**, 856; *A.* **241**, 259). — Wird von Kaliumpermanganat in saurer Lösung nur langsam angegriffen (HES., *B.* **15**, 856; *A.* **241**, 259). Bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure in der Wärme entsteht Cincholoipon (Bd. XXII, S. 11) (SKRAUP, *M.* **10**, 49; vgl. KOENIGS, *A.* **347**, 161). Liefert bei längerem Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,125) im Rohr auf 140—150° Methylchlorid und Hydrocuprein (HES., *A.* **241**, 280). Dieses entsteht auch beim Erhitzen mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) auf dem Wasserbad (PUM, *M.* **16**, 73). Hydrochinin gibt bei der Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure Hydrochininschwefelsäure (S. 495) (HES, *A.* **241**, 283; SCHMID, *M.* **22**, 807; vgl. GIEMSA, OESTERLIN, *B.* **64** [1931], 57). Geht beim Erhitzen seines Sulfats $C_{20}H_{26}O_2N_2 + H_2SO_4$ auf etwa 140° in Hydrochinicin (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 3635) über (HES., *A.* **241**, 263, 273).

```
C2H5·HC—CH—CH2
     |   |   |          O·CH3
     |  CH2  |
     |  CH2  |
   H2C—NH   CH2·CO·(Chinolyl, N)
```

Hydrochinin schmeckt bitter und gleicht in der antipyretischen Wirkung dem Chinin (HESSE, *A.* **241**, 259, 285). Zur Giftwirkung vgl. ROHDE in HEFFTERS Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. II [Berlin 1920], S. 91; S. FRÄNKEL, Die Arzneimittel-Synthese, 5. Aufl. [Berlin 1921], S. 237.

Hydrochinin gibt mit Chlor- oder Bromwasser und Ammoniak eine grüne Färbung (HESSE, *B.* **15**, 856; *A.* **241**, 259). Mikrochemischer Nachweis auf Grund der Doppelbrechung des Hydrochininsulfats: KLEY, *R.* **22**, 379; *Fr.* **43**, 166. Über Nachweis von Hydrochinin im Chinin vgl. die Angaben bei Chinin, S. 519.

$C_{20}H_{26}O_2N_2 + HCl + 2H_2O$. Prismen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (HESSE, *A.* **241**, 264; vgl. a. HEIDELBERGER, JACOBS, *Am. Soc.* **41** [1919], 820). — $C_{20}H_{26}O_2N_2 + HBr + 2H_2O$. Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol; ist bei 120° wasserfrei (HES., *A.* **241**, 266). — $C_{20}H_{26}O_2N_2 + 2HBr + 3H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (HES., *A.* **241**, 266; vgl. a. EMDE, *Helv.* **15** [1932], 574). — $C_{20}H_{26}O_2N_2 + 2HI + 3H_2O$. Hellgelbe Krystalle (aus 50%igem Alkohol) (PUM, *M.* **16**, 72). — $C_{20}H_{26}O_2N_2 + 2HI + 4H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser (HES., *A.* **241**, 267). — $2C_{20}H_{26}O_2N_2 + H_2SO_4 + 6H_2O$. Prismen (HES., *A.* **241**, 262). Brechung der Krystalle: KLEY, *R.* **22**, 379; FR. **43**, 166. Verliert das Krystallwasser bei 100° und nimmt an feuchter Luft wieder $6H_2O$ auf (HES., *A.* **241**, 262; vgl. a. GIEMSA, BONATH, *B.* **58** [1925], 95). Wurde einmal in Nadeln mit $8H_2O$ erhalten, die an der Luft rasch verwittern und dann $6H_2O$ enthalten (HES., *B.* **15**, 856; *A.* **241**, 262). Unlöslich in Äther, fast unlöslich in Chloroform, leicht in Alkohol (HES., *A.* **241**, 262). 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich in 348 Tln. Wasser von 15° (HES., *A.* **241**, 262). $[\alpha]_D^{15}$: —193,4° (1 Mol wasserfreies Salz + 4 Mol HCl in Wasser; c = 4) (HES., *A.* **241**, 262; vgl. HES., *B.* **15**, 856). — $C_{20}H_{26}O_2N_2 + H_2SO_4 + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in heißem Aceton (HES., *A.* **241**, 263). — $2C_{20}H_{26}O_2N_2 + H_2S_2O_3 + 2H_2O$. Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser (HES., *A.* **241**, 264). — $2C_{20}H_{26}O_2N_2 + H_2CrO_4 + 6H_2O$. Goldglänzende Nadeln (HES., *A.* **241**, 272). 1 Tl. löst sich in 663 Tln. Wasser von 15° (DE VRIJ, *Fr.* **27**, 112). Ist gegen kochendes Wasser beständig (DE VRIJ). — $2C_{20}H_{26}O_2N_2 + H_3PO_4 + 7H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (HES., *A.* **241**, 271). — $3C_{20}H_{26}O_2N_2 + 2H_3AsO_4 + 10H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (HES., *A.* **241**, 271, 272). — $C_{20}H_{26}O_2N_2 + 2HCl + 2AuCl_3 + 2H_2O$. Gelb. Unlöslich in Wasser (HES., *A.* **241**, 265). — $2C_{20}H_{26}O_2N_2 + 2HCl + HgCl_2$. Farblose Nadeln (HES., *A.* **241**, 265, 266). — $2C_{20}H_{26}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Gelb. Schwer löslich in Wasser und Alkohol (HES., *A.* **241**, 265). — $C_{20}H_{26}O_2N_2 + 2HCl +$

$PtCl_4 + 2H_2O$. Gelb, krystallinisch (HES., *B.* **15**, 856). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Salzsäure (HES., *A.* **241**, 265).

Verbindung von Hydrochininsulfat mit Phenol $2C_{20}H_{26}O_2N_2 + H_2SO_4 + C_6H_6O + H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser und in Alkohol (HESSE, *A.* **241**, 263). — Verbindung von Hydrochinin mit Anethol (Bd. VI, S. 566) $2C_{20}H_{26}O_2N_2 + C_{10}H_{12}O + 2H_2O$. Prismen (aus verd. Alkohol). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther und heißem Alkohol (HES., *A.* **241**, 261). Zersetzt sich bei 120° in seine Komponenten (HES., *A.* **241**, 261). — Acetat $C_{20}H_{26}O_2N_2 + C_2H_4O_2 + 5H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (HES., *A.* **241**, 267, 268). — Benzoat $C_{20}H_{26}O_2N_2 + C_7H_6O_2$. Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (HES., *A.* **241**, 268). — Oxalat $2C_{20}H_{26}O_2N_2 + C_2H_2O_4 + 6H_2O$. Nadeln. Unlöslich in Äther, leicht löslich in heißem Alkohol (HES., *A.* **241**, 269). 1 Tl. löst sich in 607 Tln. Wasser von 19° (DE VRIJ, *Fr.* **27**, 116 Anm.). 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich in 470 Tln. Wasser von 15° (HES., *A.* **241**, 269). — Salicylat $C_{20}H_{26}O_2N_2 + C_7H_6O_3$. Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser und in Alkohol (HES., *A.* **241**, 268). — d-Tartrat $2C_{20}H_{26}O_2N_2 + C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser; 1 Tl. löst sich in 545 Tln. Wasser von 17° (HES., *A.* **241**, 269). Wird bei 120—140° wasserfrei (HES., *A.* **241**, 270). Ist linksdrehend (HES., *A.* **241**, 270). — Salz der Citronensäure $3C_{20}H_{26}O_2N_2 + C_6H_8O_7 + 10H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser (HES., *A.* **241**, 271). — Salz der Piperonylsäure (Bd. XIX, S. 269) $C_{20}H_{26}O_2N_2 + C_8H_6O_4$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Chloroform (HES., *A.* **241**, 268, 269).

O-Acetyl-hydrochinin $C_{22}H_{28}O_3N_2 = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Bei kurzem Erwärmen von Hydrochinin mit Essigsäureanhydrid auf 80° (HESSE, *A.* **241**, 278). — Krystalle (aus Benzin). F: 100° (Chininfabr. ZIMMER & Co., D.R.P. 251936; *C.* **1912** II, 1590; *Frdl.* **11**, 984; vgl. H.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer in Wasser (H.). Schwer löslich in Ammoniak, leicht in Säuren (H.). $[\alpha]_D^{15}$: —73,9° (1 Mol Base + 3 Mol HCl in Wasser; c = 3) (H.). Die Lösung in verd. Schwefelsäure fluoresciert blau (H.). — Wird durch alkoh. Alkalilauge schnell zu Hydrochinin und Essigsäure verseift (H.). — Gibt mit Chlorkalk-Lösung und Ammoniak eine intensiv grüne Färbung (H.). — $2C_{22}H_{28}O_3N_2 + H_2SO_4 + 9H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (H.). — $C_{22}H_{28}O_3N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Pulver. Schwer löslich in Wasser (H.).

Hydrochininschwefelsäure $C_{20}H_{26}O_5N_2S = NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(O\cdot SO_3H)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. Zur Formulierung vgl. GIEMSA, OESTERLIN, *B.* **64** [1931], 57. — *B.* Bei der Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure auf Hydrochinin oder sein Sulfat (HESSE, *A.* **241**, 283; SCHMID, *M.* **22**, 807). — Krystalle mit $1H_2O$ (aus Wasser oder Alkohol) von bitterem Geschmack (H.). Wird bei 100° wasserfrei (H.). F: 239° (H.; G., OE.), 240° (SCH.). Unlöslich in Äther und Chloroform (H.). Die wäßr. Lösung reagiert schwach sauer (H.). Schwer löslich in kalter Natronlauge und kaltem Ammoniak, leicht in verd. Säuren (H.). Die Lösung in verd. Schwefelsäure fluoresciert blau (H.). — Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Wasserbad in Hydrochinin und Schwefelsäure gespalten (SCH.). Ist gegen konz. Kalilauge bei Wasserbadwärme beständig (SCH). — Gibt mit Chlorkalk-Lösung und Ammoniak eine intensiv grüne Färbung (H.). — $2C_{20}H_{26}O_5N_2S + 2HCl + PtCl_4 + 8H_2O$. Blaßgelbe Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser (H.).

Hydrochinin-Chld-hydroxymethylat $C_{21}H_{30}O_3N_2 = (HO)(CH_3)NC_7H_{11}(C_2H_5)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Das Jodid entsteht bei 24-stündiger Einw. von Methyljodid auf Hydrochinin in Alkohol (HESSE, *A.* **241**, 275). — Chlorid $C_{21}H_{29}O_2N_2\cdot Cl + 2H_2O$. Nadeln. Schmilzt wasserfrei bei 168° (HES.; vgl. JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **41** [1919], 2102). Leicht löslich in Alkohol, heißem Wasser und in verd. Säuren (HES.). — Jodide: $C_{21}H_{29}O_2N_2\cdot I + CH_3\cdot OH$. Farblose Prismen (aus Methanol) (HES.). — $C_{21}H_{29}O_2N_2\cdot I + C_2H_5\cdot OH$. Blaßgelbe Prismen (aus Alkohol). Ist gegen 100° alkoholfrei (HES.). F: 218° (HES.; vgl. J., HEI.). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser (HES.). — $2C_{21}H_{29}O_2N_2\cdot Cl + PtCl_4$ (bei 100°). Blaßgelbe Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und Wasser (HES.). — $C_{21}H_{29}O_2N_2\cdot Cl + HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangerote Nadeln (HES.).

[5-(α-Chlor-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinol, Hydrochlorapochinin $C_{19}H_{23}O_2N_2Cl = NC_7H_{11}(CHCl\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(OH)N$. *B.* Bei längerem Erhitzen von Chinin oder von Apochinin mit bei —17° gesättigter Salzsäure im Rohr auf 140—150° (HESSE, *A.* **205**, 340, 341; vgl. ZORN, *J. pr.* [2] **8**, 284). — Krystalle mit $2H_2O$ (HES.). Ist bei 100° wasserfrei (HES.). F: 181—182° (SUSZKO, *Bl. internat. Acad. polon. des Scie. et Lettres* **1925**, 142; *C.* **1926** I, 1201; vgl. HES.). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform (HES.). $[\alpha]_D^{15}$: —245,7° (1 Mol Base + 3 Mol HCl in Wasser; c = 2) (HES.). Zur optischen Drehung vgl. ferner HENRY, SOLOMON, *Soc.* **1934**, 1926. Die alkoh. Lösung

reagiert alkalisch (Hes.). Die Lösung in verd. Schwefelsäure fluoresciert nicht (Hes.). — Gibt in alkoh. Lösung mit Chlorwasser und Ammoniak eine gelbe Färbung (Hes.). — $C_{19}H_{23}O_2N_2Cl + 2HCl + 3H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (Hes.). Verliert im Vakuum $2H_2O$ (Hes.; vgl. Z.). — $C_{19}H_{23}O_2N_2Cl + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelb, krystallinisch (Hes.).

[5-(α-Chlor-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-carbinol, Hydrochlorchinin[1]) $C_{20}H_{25}O_2N_2Cl = NC_7H_{11}(CHCl\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Aus Chininhydrochlorid bei mehrwöchigem Aufbewahren mit überschüssiger, bei —17° gesättigter Salzsäure (Comstock, Koenigs, *B.* **20**, 2517) oder beim Behandeln mit Salzsäure (D: 1,9) bei 85° (Hesse, *A.* **276**, 125). — Krystalle (aus Methanol oder Äther). F: 186—187° (C., K.; vgl. Suszko, *Bl. internat. Acad. polon. des Scie. et Lettres* **1925**, 141; *C.* **1926** I, 1201). Unlöslich in Wasser; in Äther schwerer löslich als Chinin (C., K.). Die wäßr. Lösung des Nitrats fluoresciert blau (C., K.). Unlöslich in Alkalilauge (C., K.). — Gibt bei der Einw. von konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (nicht näher beschriebene) Hydrochlorchininschwefelsäure (H.). Bei längerem Kochen mit alkoh. Kalilauge erhielten C., K. eine Base vom Schmelzpunkt 176° [Chinin (?)], während nach einer Priv.-Mitt. der Chininfabr. Zimmer & Co. bei dieser Reaktion Nichin (S. 490) entsteht. — Die wäßr. Lösung des Nitrats gibt mit Chlorwasser und Ammoniak eine grüne Färbung (C., K.). — $C_{20}H_{25}O_2N_2Cl + 2HCl$ (H.; vgl. S.). — Nitrat. Krystalle (aus verd. Salpetersäure). Sehr schwer löslich in überschüssiger verdünnter Salpetersäure (Unterschied von Chininnitrat) (C., K.).

[5-(α-Chlor-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[6-acetoxy-chinolyl-(4)]-carbinacetat, O.O-Diacetyl-hydrochlorapochinin $C_{23}H_{27}O_4N_2Cl = NC_7H_{11}(CHCl\cdot CH_3)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_9H_5(O\cdot CO\cdot CH_3)N$. *B.* Beim Erwärmen von Hydrochlor-apochinin mit Essigsäureanhydrid auf 60—80° (Hesse, *A.* **205**, 350, 351). — Prismen (aus Äther). F: 184° (unkorr.). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Äther. Ist linksdrehend. Die Lösung in verd. Schwefelsäure fluoresciert nicht. — Spaltet sich bei Einw. von alkoh. Kalilauge leicht in Essigsäure und Hydrochlorapochinin. — $C_{23}H_{27}O_4N_2Cl + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Gelb, krystallinisch.

[5-(α-Brom-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinol, Hydrobromapochinin $C_{19}H_{23}O_2N_2Br = NC_7H_{11}(CHBr\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(OH)N$. *B.* Beim Erhitzen von Chininhydrat mit bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Rohr im Wasserbad (Julius, *M.* **6**, 751; vgl. a. Heidelberger, Jacobs, *Am. Soc.* **44** [1922], 1098; Jarzýnski, Ludwiczakówna, Suszko, *R.* **52** [1933], 843). — Amorph. F: 209—210° (Ju.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, sehr leicht in Alkohol (Ju.). — Wird von Kaliumpermanganat in schwefelsaurer Lösung leicht angegriffen (Ju.). — $C_{19}H_{23}O_2N_2Br + 2HBr + H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (Ju.). Verwittert schnell (Ju.). — $C_{19}H_{23}O_2N_2Br + 2HCl + PtCl_4$ (bei 110°). Blaßrotgelbes Pulver (Ju.).

[5-(α-Brom-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-carbinol, Hydrobromchinin $C_{20}H_{25}O_2N_2Br = NC_7H_{11}(CHBr\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Bei 3-tägiger Einw. von überschüssiger, bei —17° gesättigter Bromwasserstoffsäure auf Chinin-bis-hydrobromid (Comstock, Koenigs, *B.* **20**, 2518). — Krystalle (aus Benzol). — $C_{20}H_{25}O_2N_2Br + 2HBr$ (bei 100°). Krystalle.

[5-(α.β-Dibrom-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-carbinol, Chinindibromid $C_{20}H_{24}O_2N_2Br_2 = NC_7H_{11}(CHBr\cdot CH_2Br)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Beim Behandeln von Chinin mit Brom in Essigsäure + Bromwasserstoffsäure (Christensen, *J. pr.* [2] **63**, 321, 326; **69**, 209) oder von Chinin-hydrochlorid mit Brom in Chloroform + Alkohol (Comstock, Koenigs, *B.* **25**, 1550). — Krystalle mit $1C_6H_6$ (aus Benzol) (C., K.). Schwer löslich in Äther und Chloroform, ziemlich leicht in Benzol, sehr leicht in verd. Alkohol (Ch., *J. pr.* [2] **63**, 327). Die Lösungen in Säuren fluorescieren blau (Ch., *J. pr.* [2], **63**, 327). — Liefert bei der Einw. von alkoh. Kalilauge in der Kälte Bromchinin (S. 535), bei längerem Kochen Dehydrochinin (S. 537) (Ch., *J. pr.* [2] **69**, 210, 211, 217). — Gibt mit Chlorwasser und Ammoniak eine grüne Färbung (Ch., *J. pr.* [2] **63**, 327). — $C_{20}H_{24}O_2N_2Br_2 + 2HBr + 2H_2O$. Krystalle. Ist bei 110° wasserfrei (C., K.). — $C_{20}H_{24}O_2N_2Br_2 + 2HBr + 2Br$. *Darst.:* Ch., *J. pr.* [2] **63**, 321, 333. Gelbe Krystalle. Leicht löslich in Alkohol und warmem Eisessig (Ch., *J. pr.* [2] **63**, 322, 323, 324). Einw. von Wasser: Ch., *J. pr.* [2] **63**, 324. — $4C_{20}H_{24}O_2N_2Br_2 + 3H_2SO_4 + 2HI + 4I$. Blättchen (Ch., *J. pr.* [2] **63**, 332). — $C_{20}H_{24}O_2N_2Br_2 + 2HNO_3$. Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser (Ch., *J. pr.* [2] **63**, 331; C., K.). — $C_{20}H_{24}O_2N_2Br_2 + 2HBr + HgBr_2$. Nadeln (aus verd. Alkohol) (Ch., *J. pr.* [2] **63**, 326).

---

[1]) Auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von Goodson, *Soc.* **1935**, 1094 ist diese Verbindung als ein Gemisch zweier diastereoisomerer Formen mit überwiegendem Gehalt an dem einen Isomeren zu betrachten.

[5-(α-Jod-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinol, Hydrojodapochinin $C_{19}H_{23}O_2N_2I$ = $NC_7H_{11}(CHI\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(OH)N$. *B.* Bei 3-stündigem Erhitzen von Chinin mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) im Wasserbad (SCHUBERT, SKRAUP, *M.* **12**, 684). Beim Erhitzen von Hydrojodchinin-bis-hydrojodid mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure unter Druck auf 100° (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* **12**, 330; vgl. SCH., SK.). — Krystalle. Schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol (L., F.). — Bei längerem Kochen mit alkoh. Kalilauge erhielten L., F. eine Base $C_{19}H_{22}O_2N_2$ vom Schmelzpunkt 176°, die ein gelbes Chloroplatinat $C_{19}H_{22}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$ bildet. — $C_{19}H_{23}O_2N_2I + 2HI$. Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 237° (Zers.) (L., F.), ca. 236° bis 238° (SCH., SK.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (L., F.). Löslich in Kalilauge (SCH., SK.). — $C_{19}H_{23}O_2N_2I + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Braunes Krystallpulver. Sehr schwer löslich in heißem Wasser (L., F.).

[5-(α-Jod-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-carbinol, Hydrojodchinin[1]) $C_{20}H_{25}O_2N_2I$ = $NC_7H_{11}(CHI\cdot CH_3)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Bei 1—2-stündigem Erhitzen von Chinin mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (D: 1,7—1,8) im Wasserbad (LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* **12**, 328; **13**, 436; SCHUBERT, SKRAUP, *M.* **12**, 679). — Krystalle mit $1C_4H_{10}O$ (aus Äther) (L., F., *M.* **13**, 437). Triklin (TSCHERNE, *M.* **13**, 437). Wird durch Trocknen im Wasserstoff-Strom bei 60° ätherfrei (L., F., *M.* **13**, 438). F: 150—155° (Zers.) (L., F., *M.* **13**, 439), 155—160° (Zers.) (SCH., SK.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (L., F., *M.* **12**, 329; SCH., SK.). Die Lösung in verd. Schwefelsäure fluoresciert blau (SCH., SK.). — Gibt beim Erhitzen mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure unter Druck auf 100° Hydrojodapochinin (L., F., *M.* **12**, 330; vgl. SCH., SK.). Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge erhält man Chinin, Isochinin (S. 505) und Nichin (S. 490) (L., F., *M.* **12**, 332; **14**, 553; SK., *M.* **14**, 428). — Gibt mit Chlorwasser und Ammoniak eine grüne Färbung (L., F., *M.* **13**, 439 Anm.; vgl. SCH., SK.). — $C_{20}H_{25}O_2N_2I + 2HI$. Hellgelbe Prismen oder Tafeln. F: 228—230° (Zers.) (SCH., SK.), 230° (Zers.) (L., F., *M.* **12**, 329). Schwer löslich in Wasser und Alkohol (L., F., *M.* **12**, 329; SCH., SK.). — $C_{20}H_{25}O_2N_2I + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Hellbraune Krystalle (L., F., *M.* **12**, 330).

[5-(Chlor-jod-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-carbinol, Chininchlorojodid $C_{20}H_{24}O_2N_2ClI$ = $NC_7H_{11}(C_2H_3ClI)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Bei der Einw. von salzsaurer Chlorjod-Lösung auf Chinin-hydrochlorid in viel Wasser oder Alkohol (OSTERMAYER, D. R. P. 126796; *C.* **1902** I, 80; *Frdl.* **6**, 1136; vgl. ERBEN, *B.* **62** [1929], 2393). — Farblos. Färbt sich bei ca. 100° dunkel und schmilzt bei ca. 155° (E.; vgl. O.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Chloroform (O.). Färbt sich an der Luft allmählich gelb (O.). — Hydrochlorid. Farblose Krystalle (O.).

3. ***[5-(α-Oxy-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol*** $C_{19}H_{24}O_2N_2$, Formel I.

I. $CH_3\cdot CH(OH)\cdot HC—CH—CH_2$ / CH_2 / CH_2 / $H_2C—N—CH\cdot CH(OH)\cdot C_9H_6N$ (Chid, Ch)

a) ***[5-(α-Oxy-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol aus Cinchonin, Oxydihydrocinchonin, Oxyhydrocinchonin*** $C_{19}H_{24}O_2N_2$, Formel I. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. LÉGER, *C. r.* **166** [1918], 905; **168** [1919], 406; *Bl.* [4] **23** [1918], 333; **25** [1919], 268; JUNGFLEISCH, LÉGER, *A. ch.* [9] **14** [1920], 71, 89, 175. — Die unter α) und β) aufgeführten Formen des Oxyhydrocinchonins (α- und β-Form) sind diastereoisomer. Die Konfiguration der unter γ) genannten Form ist unbekannt. Ein weiteres Oxyhydrocinchonin s. bei Hydrocinchoninschwefelsäure, S. 406.

α) ***α-Form, α-Oxyhydrocinchonin*** $C_{19}H_{24}O_2N_2$, Formel I (s. o.). *B.* Entsteht neben β-Oxyhydrocinchonin und anderen Verbindungen beim Erhitzen von Cinchonin mit mäßig verdünnter Schwefelsäure auf 120° (JUNGFLEISCH, LÉGER, *Bl.* [2] **49**, 747, 748; *C. r.* **108**, 952; **119**, 1268). — Prismen (aus Alkohol). F: ca. 252° (Zers.) (J., L., *C. r.* **108**, 952). Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform (J., L., *C. r.* **108**, 952). $[\alpha]_D^{15}$: +182,6° (97 vol.-%iger Alkohol; c = 1); $[\alpha]_D^{15}$: +210,8° (1 Mol Base + 2 Mol HCl in Wasser; c = 1) (J., L., *C. r.* **108**, 952). — Salze: J., L., *C. r.* **108**, 952. — $C_{19}H_{24}O_2N_2 + HCl + H_2O$. Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: ca. 230° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. $[\alpha]_D^{15}$: +174,4° (1 Mol Salz + 1 Mol HCl in Wasser;

[1]) Diese Verbindung wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von ROSENMUND, KITTLER, *Ar.* **262** [1924], 18 als ein Gemisch zweier diastereoisomerer Formen erkannt (vgl. GOODSON, *Soc.* **1935**, 1094; REYMAN, SUSZKO, *C.* **1936** I, 2100).

c = 1). — $C_{19}H_{24}O_2N_2 + HBr + H_2O$. Prismen. F: ca. 232° (Zers.). Schwer löslich. — $C_{19}H_{24}O_2N_2 + HI + H_2O$. Nadeln. F: ca. 230° (Zers.). Schwer löslich. — Oxalat $2C_{19}H_{24}O_2N_2 + C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich.

Diacetylderivat $C_{23}H_{28}O_4N_2 = NC_7H_{11}[CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_3] \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_9H_6N$. *B.* Beim Erwärmen von α-Oxyhydrocinchonin mit Essigsäureanhydrid (JUNGFLEISCH, LÉGER, *C. r.* **108**, 954). — Amorph. Schmilzt gegen 80—85°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. — $C_{23}H_{28}O_4N_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Orangefarbene Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

Chld-Hydroxymethylat $C_{20}H_{28}O_3N_2 = (HO)(CH_3)NC_7H_{11}[CH(OH) \cdot CH_3] \cdot CH(OH) \cdot C_9H_6N$. — Jodid $C_{20}H_{27}O_2N_2 \cdot I$. *B.* Bei der Einw. von Methyljodid auf α-Oxyhydrocinchonin in Methanol in der Kälte (JUNGFLEISCH, LÉGER, *C. r.* **108**, 953). Farblose Blättchen (aus Wasser). F: 241—242°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Methanol.

Bis-hydroxymethylat $C_{21}H_{32}O_4N_2 = (HO)(CH_3)NC_7H_{11}[CH(OH) \cdot CH_3] \cdot CH(OH) \cdot C_9H_6N(CH_3) \cdot OH$. — Dijodid $C_{21}H_{30}O_2N_2I_2$. *B.* Beim Erhitzen von α-Oxyhydrocinchonin-Chld-jodmethylat mit Methyljodid in Methanol (JUNGFLEISCH, LÉGER, *C. r.* **108**, 953). Gelbe Prismen (aus Wasser). F: ca. 241° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Methanol, löslich in Wasser.

Chld-Hydroxyäthylat $C_{21}H_{30}O_3N_2 = (HO)(C_2H_5)NC_7H_{11}[CH(OH) \cdot CH_3] \cdot CH(OH) \cdot C_9H_6N$. *B.* Das Jodid entsteht bei kurzem Kochen von α-Oxyhydrocinchonin mit Äthyljodid in Alkohol (JUNGFLEISCH, LÉGER, *C. r.* **108**, 953). In analoger Weise erhält man das Bromid (J., L.). — Bromid $C_{21}H_{29}O_2N_2 \cdot Br$. Farblose Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: ca. 243° (Zers.). — Jodid $C_{21}H_{29}O_2N_2 \cdot I + H_2O$. Farblose Prismen (aus Wasser). Ist bei 150° wasserfrei und schmilzt dann bei ca. 251° (Zers.). Schwer löslich in absol. Alkohol.

Bis-hydroxyäthylat $C_{23}H_{36}O_4N_2 = (HO)(C_2H_5)NC_7H_{11}[CH(OH) \cdot CH_3] \cdot CH(OH) \cdot C_9H_6N(C_2H_5) \cdot OH$. *B.* Das Dijodid entsteht bei 2-stündigem Erhitzen von α-Oxyhydrocinchonin-Chld-jodäthylat mit Äthyljodid in Alkohol im Rohr auf 100° (JUNGFLEISCH, LÉGER, *C. r.* **108**, 953). Das Dibromid erhält man bei 1½-stündigem Kochen von α-Oxyhydrocinchonin mit Äthylbromid in Alkohol (J., L., *C. r.* **108**, 953). — Dibromid $C_{23}H_{34}O_2N_2Br_2$ (J., L., *A. ch.* [9] **14** [1920], 88). Farblose Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 210° (Zers.) (J., L., *C. r.* **108**, 954). Unlöslich in Äther, leicht löslich in Wasser (J., L., *C. r.* **108**, 954). — Dijodid $C_{23}H_{34}O_2N_2I_2$. Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: ca. 240° (Zers.) (J., L., *C. r.* **108**, 954).

β) ***β-Form, β-Oxyhydrocinchonin*** $C_{19}H_{24}O_2N_2$, Formel I (S. 497). *B.* s. bei der α-Form (S. 497). — Prismen (aus Alkohol). F: 273° (korr.; Zers.) (JUNGFLEISCH, LÉGER, *C. r.* **119**, 1269). Unlöslich in Äther, fast unlöslich in Wasser, löslich in Chloroform und kaltem Alkohol, leicht löslich in heißem Alkohol. $[\alpha]_D^{17}$: +188,8° (absol. Alkohol; c = 1); $[\alpha]_D^{15}$: +228,0° (1 Mol Base + 2 Mol HCl in Wasser; c = 1). — $C_{19}H_{24}O_2N_2 + HCl + H_2O$. Nadeln. Wird bei 100° wasserfrei. F: 255° (Zers.). Leicht löslich in heißem Wasser. — $C_{19}H_{24}O_2N_2 + 2HCl + 3H_2O$. Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser. — $C_{19}H_{24}O_2N_2 + HBr + H_2O$. Nadeln. F: 248,6°. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. — $C_{19}H_{24}O_2N_2 + 2HBr$. Prismen (aus Wasser). F: 259,7°. Leicht löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol. — $C_{19}H_{24}O_2N_2 + HI$. Prismen. F: 258° (Zers.). Schwer löslich in der Kälte. — $2C_{19}H_{24}O_2N_2 + H_2SO_4 + 4H_2O$. Nadeln. — $C_{19}H_{24}O_2N_2 + HNO_3$. Prismen. Löslich in Wasser. — $C_{19}H_{24}O_2N_2 + 2HCl + CdCl_2 + 2H_2O$. Krystalle. Löslich in heißem Wasser. — $C_{19}H_{24}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Orangegelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Oxalat $2C_{19}H_{24}O_2N_2 + C_2H_2O_4 + H_2O$. Nadeln. Schwer löslich. — Salz der Bernsteinsäure $2C_{19}H_{24}O_2N_2 + C_4H_6O_4 + 3H_2O$. Prismen. F (wasserfrei): 194°. — Tartrate: $2C_{19}H_{24}O_2N_2 + C_4H_6O_6 + H_2O$. Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser. — $C_{19}H_{24}O_2N_2 + C_4H_6O_6 + 3H_2O$. Prismen. Leichter löslich als das vorhergehende Salz.

γ) ***Oxyhydrocinchonin von Widmar*** $C_{19}H_{24}O_2N_2$, Formel I (S. 497). *B.* Beim Erwärmen von (roher) Oxyhydrocinchoninschwefelsäure mit Schwefelsäure (D: 1,52) auf dem Wasserbad (WIDMAR, *M.* **22**, 977; vgl. SKRAUP, *M.* **22**, 188). — Prismen (aus 50%igem Alkohol). F: 270° (W.). Schwer löslich in heißem Alkohol; löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in ca. 235 Tln. 50%igem Alkohol (W.). $[\alpha]_D^{15}$: +200,8° (2 Vol. Chloroform + 1 Vol. Alkohol; c = 1) (W.). — Salze: W. — $C_{19}H_{24}O_2N_2 + HCl + 2H_2O$. Nadeln. F: 227—229° (unkorr.). Löslich in kaltem Wasser. — $2C_{19}H_{24}O_2N_2 + H_2SO_4 + 8H_2O$. Prismen. F: 233° bis 234°. Löslich in 70 Tln. kaltem Wasser. — $2C_{19}H_{24}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Tafeln. Rhombisch (bisphenoidisch) (IPPEN, *M.* **22**, 981; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 899).

Oxyhydrocinchoninschwefelsäure $C_{19}H_{24}O_5N_2S = NC_7H_{11}[CH(O\cdot SO_3H)\cdot CH_3]\cdot CH(OH)\cdot C_9H_6N$. Zur Formulierung vgl. WIDMAR, *M.* **22**, 976; SKRAUP, *M.* **22**, 172; **24**, 326; JUNGFLEISCH, LÉGER, *A. ch.* [9] **14** [1920], 176; GIEMSA, OESTERLIN, *B.* **64** [1931], 57. — *B.* Bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure auf Cinchonin (SCHÜTZENBERGER, *C. r.* **47**, 235; *A.* **108**, 353; HESSE, *A.* **267**, 140, 141; vgl. SK., *M.* **22**, 187, 189; W., *M.* **22**, 977). — Amorph. — Beim Verseifen der (nicht gereinigten) Verbindung mit Schwefelsäure (D: 1,52) bei Wasserbadwärme erhielt WIDMAR das S. 498 unter γ genannte Oxyhydrocinchonin.

b) *[5-(α-Oxy-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[chinolyl-(4)]-carbinol aus Cinchonidin, Oxydihydrocinchonidin, Oxyhydrocinchonidin* $C_{19}H_{24}O_2N_2$, Formel I (S. 497).

Oxyhydrocinchonidinschwefelsäure $C_{19}H_{24}O_5N_2S = NC_7H_{11}[CH(O\cdot SO_3H)\cdot CH_3]\cdot CH(OH)\cdot C_9H_6N$. Zur Formulierung vgl. GIEMSA, OESTERLIN, *B.* **64** [1931], 57. — *B.* Bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure auf Cinchonidin (HESSE, *A.* **267**, 140). — Amorph.

6. [5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[6-oxy-2-äthyl-1.2-dihydro-chinolyl-(4)]-carbinol $C_{21}H_{28}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

CH₂:CH·HC—CH—CH₂ / CH₂ / CH₂ / H₂C—N—CH·CH(OH)·C (Ring mit OH; CH—CH, NH, C₂H₅)

[5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[6-methoxy-1.2-diäthyl-1.2-dihydro-chinolyl-(4)]-carbinol $C_{24}H_{34}O_2N_2 = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(C_2H_5)(O\cdot CH_3)N\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Behandeln von Chinin-Ch-jodäthylat (S. 535) mit Äthylmagnesiumbromid in Äther (FREUND, MAYER, *B.* **42**, 4727). — Amorph. — Besitzt stärkere Giftwirkung auf Warmblüter als Chinin; die antifermentative Wirkung ist dagegen schwächer als die des Chinins (PITTINI, *B.* **42**, 4728). — $C_{24}H_{34}O_2N_2 + 2HCl$ (bei 100°). Ist sehr hygroskopisch.

8. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_2N_2$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_{12}H_8O_2N_2$.

1. *2.3-Dioxy-phenazin* $C_{12}H_8O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Aufbewahren von o-Phenylendiamin-hydrochlorid mit 4.5-Dioxy-benzochinon-(1.2) in alkoh. Lösung (NIETZKI, HASTERLIK, *B.* **24**, 1338). Beim Erhitzen von 2.3-Diamino-phenazin mit konz. Salzsäure unter Druck auf 200° (O. FISCHER, HEPP, *B.* **23**, 843). Beim Erhitzen von 3-Amino-2-oxy-phenazin (Syst. No. 3770) mit 20%iger Schwefelsäure im Rohr auf 200° (ULLMANN, MAUTHNER, *B.* **35**, 4305). — Rotgelbe Nadeln mit $^1/_2H_2O$ (aus verd. Alkohol) (F., HE.). — $2C_{12}H_8O_2N_2 + H_2SO_4 + 2H_2O$ (F., HE.).

2.3-Diacetoxy-phenazin $C_{16}H_{12}O_4N_2 = N_2C_{12}H_6(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 2.3-Dioxy-phenazin mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (O. FISCHER, HEPP, *B.* **23**, 843). — Gelbliche Tafeln (aus Benzol). F: 230° (F., H.), 226° (ULLMANN, MAUTHNER, *B.* **35**, 4306).

Anhydro-[9-äthyl-2.3-dioxy-phenaziniumhydroxyd], 9-Äthyl-3-oxy-phenazon-(2) $C_{14}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. chinoide Form. *B.* Beim Aufbewahren von 4.5-Dioxy-benzochinon-(1.2) mit N-Äthyl-o-phenylendiamin in schwach salzsaurer Lösung (KEHRMANN, FÜHNER, *A.* **290**, 302). — Scharlachrote Nadeln (aus Alkohol + Essigsäure). Schmilzt bei 230—240°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol, leicht löslich in Essigsäure. Leicht löslich in verd. Alkalilaugen mit gelbbrauner, in verd. Mineralsäuren mit grünlichbrauner Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotbraun.

Anhydro-[9-phenyl-2.3-dioxy-phenaziniumhydroxyd], 9-Phenyl-3-oxy-phenazon-(2), 2-Oxy-aposafranon $C_{18}H_{12}O_2N_2$, Formel I bezw. II. Zur Konstitution vgl. KEHRMANN, *B.* **28**, 1712. — *B.* Beim Aufbewahren von 4.5-Dioxy-benzochinon-(1.2) mit N-Phenyl-o-phenylendiamin in schwach salzsaurer Lösung (KE., FÜHNER, *A.* **290**, 301). Beim Kochen von Aposafranon mit alkoh. Kalilauge (O. FISCHER, HEPP, *B.* **28**, 2287). Aus 9-Phenyl-3-anilino-phenazim-(2) (Syst. No. 3745) bei 5-stündigem Erhitzen mit verd. Schwefelsäure und etwas Alkohol im Rohr auf 160° (FI., HEILER, *B.* **26**, 382; FI., DISCHINGER, *B.* **29**, 1605) oder mit Salzsäure und Eisessig unter Druck auf 160—170°, neben anderen Produkten (FI.,

Hepp, *A.* **286**, 192). Aus 9-Phenyl-3-anilino-phenazon-(2)-anil (Syst. No. 3745) beim Erhitzen mit Eisessig + 20%iger Salzsäure oder mit Eisessig + verd. Schwefelsäure unter Druck auf 190—200°, neben anderen Produkten (Fi., Hepp, *A.* **266**, 252; vgl. Fi., Hepp, *B.* **33**, 1500). Beim Kochen von 2-Amino-aposafranon (Syst. No. 3770) (Fi., Hepp, *B.* **38**, 3437) oder von 2-Anilino-aposafranon (Syst. No. 3770) (Fi., Hepp, *B.* **28**, 2287) mit 75%iger Schwefelsäure. — Orangerote Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: ca. 280° (Zers.) (Fi., Hepp, *A.* **266**, 252; *B.* **28**, 2287). Löslich in Alkohol und Benzol mit rotbrauner Farbe, sehr schwer löslich in Wasser (Ke., Fü.). Löslich in Alkalilaugen und Mineralsäuren (Fi., Hepp, *A.* **266**, 252). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot (Fi., Hepp, *B.* **38**, 3437). — Liefert beim Schmelzen mit o-Phenylendiamin-hydrochlorid und Benzoesäure Phenylfluorindin $C_{24}H_{16}N_4$ der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4030) (Ke., Bürgin, *B.* **29**, 1249). Färbt die Faser braunorange (Fi., Hepp, *A.* **266**, 252).

9-Phenyl-3-methoxy-phenazon-(2), 2-Methoxy-aprosafranon $C_{19}H_{14}O_2N_2 = N_2C_{18}H_{11}O(O\cdot CH_3)$. *B.* Beim Erhitzen von 2-Oxy-aposafranon mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge auf 100° (O. Fischer, Hepp, *B.* **29**, 365). — Rote Nadeln oder Prismen. F: 246—248°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Ligroin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange.

1-Chlor-2.3-dioxy-phenazin $C_{12}H_7O_2N_2Cl$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Aufbewahren von 3-Chlor-2.5-dioxy-benzochinon-(1.4) mit o-Phenylendiaminsulfat in wäßr. Lösung (Kehrmann, *B.* **23**, 2450). Beim Behandeln von 3-Chlor-5-[2-benzamino-anilino]-2-oxy-p-chinon (?) (Bd. XIV, S. 250) mit alkoh. Natronlauge (K., *B.* **28**, 357). — Granatrote Nadeln (aus Eisessig). Leicht löslich in Alkalilaugen, Alkalicarbonat- und Ammoniak-Lösungen mit rotgelber Farbe; löslich in konz. Schwefelsäure und rauchender Salzsäure mit grüner Farbe, die beim Verdünnen in Rotbraun übergeht (K., *B.* **23**, 2450). — Hydrochlorid. Braunrote Nadeln. Wird durch Wasser hydrolysiert (K., *B.* **23**, 2450).

Anhydro-[9(oder 10)-methyl-1-chlor-2.3-dioxy-phenaziniumhydroxyd], 9-Methyl-1(oder 4)-chlor-3-oxy-phenazon-(2) $C_{13}H_9O_2N_2Cl$, Formel I oder II, bezw. chinoide Formen. *B.* Aus 3-Chlor-2.5-dioxy-benzochinon-(1.4) und N-Methyl-o-phenylendiamin in schwach salzsaurer Lösung (Kehrmann, Fühner, *A.* **290**, 305). — Braunrote Prismen (aus Alkohol). F: 200—201°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, ziemlich leicht in Alkohol und Benzol, leicht in Eisessig mit blutroter Farbe. Löst sich in Alkalilaugen mit gelblichbraunroter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünlichbraun.

Anhydro-[9(oder 10)-äthyl-1-chlor-2.3-dioxy-phenaziniumhydroxyd], 9-Äthyl-1(oder 4)-chlor-3-oxy-phenazon-(2) $C_{14}H_{11}O_2N_2Cl$, Formel III oder IV, bezw. chinoide Formen. *B.* Analog der vorangehenden Verbindung (Kehrmann, Fühner, *A.* **290**, 305). — Dunkelrote Prismen (aus Alkohol). F: 215—216°.

Anhydro-[9(oder 10)-phenyl-1-chlor-2.3-dioxy-phenaziniumhydroxyd], 9-Phenyl-1(oder 4)-chlor-3-oxy-phenazon-(2) $C_{18}H_{11}O_2N_2Cl$, Formel V oder VI, bezw. chinoide Formen. *B.* Beim Aufbewahren von 3-Chlor-2.5-dioxy-benzochinon-(1.4) und N-Phenyl-o-phenylendiamin in einer Lösung von Alkohol und Essigsäure (Kehrmann, Messinger, *B.* **24**, 589). — Braune Blätter (aus Eisessig). F: 270—272° (Zers.) (K., M.). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther, schwer in siedendem Alkohol und kaltem Eisessig mit dunkelroter Farbe (K., M.). Löslich in konz. Ammoniak und verd. Alkalilauge mit rotgelber Farbe; löst sich in konz. Salzsäure mit grüner, in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe (K., M.). — Gibt bei kurzem Kochen mit o-Phenylendiamin-hydrochlorid und Benzoesäure Chlorphenylfluorindin $C_{24}H_{15}N_4Cl$ (s. Formel VII oder VIII; Syst. No. 4030) (Kehrmann, Tichwinski, *B.* **28**, 1544).

9-Phenyl-1(oder 4)-chlor-3-benzoyloxy-phenazon-(2) $C_{25}H_{15}O_3N_2Cl = N_2C_{18}H_{10}OCl \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Aus 9-Phenyl-1(oder 4)-chlor-3-oxy-phenazon-(2) und Benzoylchlorid in Alkalilauge (KEHRMANN, MESSINGER, *B.* **24**, 590). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 234° bis 235°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Wasser. Unlöslich in verd. Natronlauge.

Anhydro - [9(oder 10) - benzyl - 1 - chlor - 2.3 - dioxy - phenaziniumhydroxyd], 9-Benzyl-1(oder 4)-chlor-3-oxy-phenazon-(2) $C_{19}H_{13}O_2N_2Cl$, Formel I oder II, bezw. chinoide Formen. *B.* Aus 3-Chlor-2.5-dioxy-benzochinon-(1.4) und N-Benzyl-o-phenylendiamin in schwach salzsaurer Lösung (TICHWINSKI, Ж. **27**, 583; KEHRMANN, T., *A.* **290**, 306). — Dunkelrote Nadeln. F: 234° (K., T.).

2. ***2.6 - Dioxy - phenazin*** $C_{12}H_8O_2N_2$, Formel III.

2.6-Dimethoxy-phenazin-bis-[hydroxy-(4-methoxy-phenylat)]-(9.10) $C_{28}H_{28}O_6N_2$, Formel IV.

Additionelle Verbindung mit 9.10-Bis-[4-methoxy-phenyl]-2.6-dimethoxy-9.10-dihydro-phenazin $C_{56}H_{54}O_{10}N_4 = C_{28}H_{28}O_6N_2 + C_{28}H_{26}O_4N_2$. Zur Konstitution vgl. KEHRMANN, MICEWICZ, *B.* **45** [1912], 2647; WIELAND, *B.* **46** [1913], 3299; vgl. ferner die Fußnote S. 219. — *B.* Das Dichlorid entsteht beim Behandeln von 9.10-Bis-[4-methoxy-phenyl]-2.6-dimethoxy-9.10-dihydro-phenazin in Toluol mit 4%iger ätherischer Salzsäure (WIELAND, *B.* **41**, 3495). — Die Salze geben bei Behandlung mit alkoh. Kalilauge oder mit Zinkstaub und alkoh. Essigsäure 9.10-Bis-[4-methoxy-phenyl]-2.6-dimethoxy-9.10-dihydro-phenazin; sie liefern bei Einw. von Oxydationsmitteln wie Eisenchlorid, Salpetersäure und Brom unbeständige grüne Lösungen (W., *B.* **41**, 3497). Die Salze färben Wolle stumpf scharlachrot (W., *B.* **41**, 3496). — Salze: W., *B.* **41**, 3495. — Dichlorid. Grünglänzende Nadeln (aus Aceton + Benzol). Leicht löslich in Chloroform, Alkohol und Aceton mit rotvioletter Farbe, löslich in Anilin mit blauer Farbe, löslich in Pyridin, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Petroläther, Äther und Benzol. Einige Lösungen sind dichroitisch. Absorptionsspektrum der wäßr. Lösung im sichtbaren Gebiet: W. — Dinitrat. Weinroter Niederschlag. F: 223° (Zers.). Löslich in Alkohol mit rotvioletter Farbe, schwer löslich in Wasser. — Eisenchlorid-Doppelsalz. Bronzeglänzende, violettrote Schuppen (aus Chloroform-Benzol). F: 211°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in Alkohol und Wasser.

3. ***2.7 - Dioxy - phenazin*** $C_{12}H_8O_2N_2$, Formel V.

Anhydro-[9-äthyl-2.7-dioxy-phenaziniumhydroxyd], 9-Äthyl-7-oxy-phenazon-(2) („Äthosafranol") $C_{14}H_{12}O_2N_2$, Formel VI, bezw. chinoide Form. *B.* Aus 3-Äthylamino-phenol und dem Natriumsalz des p-Nitroso-phenols (Bd. VII, S. 622) in verd. Natronlauge auf dem Wasserbad (JAUBERT, *B.* **31**, 1183; *Bl.* [3] **21**, 190). — Braunes Krystallpulver. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Äther. Leicht löslich in Mineralsäuren mit gelber, in verd. Alkalilaugen mit roter Farbe (J.). — Liefert beim Erhitzen mit Schwefelalkalien und Schwefel einen rotvioletten Baumwollfarbstoff (CASSELLA & Co., D.R.P. 126175; *C.* **1901** II, 1107; *Frdl.* **6**, 680). — $NaC_{14}H_{11}O_2N_2$. Krystalle (J.).

Anhydro-[9-phenyl-2.7-dioxy-phenaziniumhydroxyd], 9-Phenyl-7-oxy-phenazon-(2), 6-Oxy-aposafranon, Safranol, Phenosafranol $C_{18}H_{12}O_2N_2$, Formel VII bezw. VIII. *B.* Beim Erhitzen von 3-Anilino-phenol mit dem Natriumsalz des 4-Nitroso-phenols (Bd. VII, S. 622) in verd. Natronlauge auf dem Wasserbad (JAUBERT, *B.* **28**, 273; HEWITT,

Newman, Winmill, *Soc.* **95**, 580). Beim Aufbewahren von 3-Anilino-phenol mit 4-Amino-phenol-hydrochlorid und Kaliumdichromat in verd. Natronlauge, Versetzen des Reaktionsgemisches mit konz. Natronlauge und Erhitzen auf dem Wasserbad (J.). Neben 6-Amino-aposafranon beim Kochen von salzsaurem Phenosafranin (Syst. No. 3745) mit alkoh. Kalilauge (Nietzki, Otto, *B.* **21**, 1593; O. Fischer, Hepp, *A.* **286**, 211). Beim Erhitzen des Diphenylphenosafranins der Formel IX (S. 501) (Syst. No. 3745) mit überschüssigem alkoholischem Barytwasser im Rohr auf 180° (F., Hepp, *A.* **286**, 210). Neben 2-Anilino-6-oxy-aposafranon beim Erhitzen von 9-Phenyl-7-amino-3-anilino-phenazon-(2)-anil (Syst. No. 3766) mit überschüssigem Barytwasser und etwas Alkohol im Rohr auf 180—200° (F., Hepp, *A.* **286**, 199; vgl. F., Hepp, *B.* **28**, 2289; **29**, 369). — Messingfarbene Nadeln. Schmilzt nicht beim Erhitzen (Hew., Ne., W.). Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig (Ni., Otto), schwer in Äther (J.). Leicht löslich in Alkalilaugen und konz. Ammoniak mit carminroter Farbe (Ni., Otto). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe (F., Hepp, *A.* **286**, 201). — Liefert beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbad 9-Phenyl-2.7-dichlor-phenaziniumchlorid (S. 226) (F., Hepp, *B.* **31**, 301). Beim Erhitzen mit Ammoniak auf 180° bildet sich etwas 6-Amino-aposafranon (Syst. No. 3770) (J.). Safranol gibt beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkalien einen blauvioletten (Cassella & Co., D.R.P. 126175; *C.* **1901** II, 1107; *Frdl.* **6**, 680), bei Gegenwart von Kupfersulfat einen rotvioletten Baumwollfarbstoff (Höchster Farbw., D. R. P. 171177; *C.* **1906** II, 648; *Frdl.* **8**, 783). Beim Erhitzen mit Schwefel bei Gegenwart hochsiedender Phenole oder Amine bilden sich violette Baumwollfarbstoffe (Hö. Fa., D. R. P. 178982; *C.* **1907** I, 779; *Frdl.* **8**, 782). — $NaC_{18}H_{11}O_2N_2$. Nadeln (J.). — $C_{18}H_{12}O_2N_2+HCl$. Blauschimmernde Blättchen (F., Hepp, *B.* **30**, 401). Sehr schwer löslich in Salzsäure. Wird durch Wasser hydrolysiert.

9-Phenyl-7-methoxy-phenazon-(2), 6-Methoxy-aposafranon, Safranol-methyläther $C_{19}H_{14}O_2N_2 = N_2C_{18}H_{11}O(O\cdot CH_3)$. *B.* Beim Erhitzen von Safranol mit überschüssigem Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge im Rohr auf 120—125° (O. Fischer, Hepp, *A.* **286**, 213). — F: 266° (F., H., *B.* **29**, 369).

9-Phenyl-7-äthoxy-phenazon-(2), 6-Äthoxy-aposafranon, Safranol-äthyläther $C_{20}H_{16}O_2N_2 = N_2C_{18}H_{11}O(O\cdot C_2H_5)$. *B.* Beim Erhitzen von Safranol mit überschüssigem Äthyljodid und alkoh. Kalilauge im Rohr auf 120—125° (O. Fischer, Hepp, *A.* **286**, 212; *B.* **30**, 401). — Bronzeglänzende Prismen (aus Alkohol). F: 265° (Zers.) (F., H., *A.* **286**, 212). Löslich in Benzol und Alkohol; die alkoh. Lösung ist rot und fluoresciert schwach braun; löslich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Gelb übergeht (F., H., *A.* **286**, 213). — Gibt beim Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid in alkoholisch-wäßriger Natronlauge auf dem Wasserbad 2-Amino-6-äthoxy-aposafranon (Syst. No. 3773 a) (F., Römer, *B.* **40**, 3408).

9-Phenyl-7-acetoxy-phenazon-(2), 6-Acetoxy-aposafranon, O-Acetyl-safranol $C_{20}H_{14}O_3N_2 = N_2C_{18}H_{11}O(O\cdot CO\cdot CH_3)$. *B.* Beim Kochen von Safranolhydrochlorid mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (O. Fischer, Hepp, *B.* **30**, 401; Hewitt, Newman, Winmill, *Soc.* **95**, 581). — Rote, grünlichglänzende Prismen. F: 265—268° (F., Hepp), 271° (Zers.) (Hew., N., W.).

Anhydro-[9-α-naphthyl-2.7-dioxy-phenaziniumhydroxyd], 9-α-Naphthyl-7-oxy-phenazon-(2) („α-Naphthosafranol") $C_{22}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. chinoide Form. *B.* Beim Erhitzen von α-Naphthylamin mit Resorcin in Gegenwart von Calciumchlorid und Erwärmen des (nicht näher beschriebenen) 3-α-Naphthylamino-phenols mit p-Nitroso-phenol in alkal. Lösung auf dem Wasserbad (Jaubert, *B.* **31**, 1185; *Bl.* [3] **21**, 192). — Grünes, krystallinisches Pulver. Unlöslich in Wasser; leicht löslich in verd. Alkalilaugen. — $NaC_{22}H_{13}O_2N_2$.

[Formel: HO·(C₆H₃)<N⁺(C₁₀H₇)/N>(C₆H₃)·O]

Anhydro-[9-β-naphthyl-2.7-dioxy-phenaziniumhydroxyd], 9-β-Naphthyl-7-oxy-phenazon-(2) („β-Naphthosafranol") $C_{22}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. chinoide Form. *B.* Analog der vorhergehenden Verbindung (Jaubert, *B.* **31**, 1185; *Bl.* [3] **21**, 192). — Grünes, krystallinisches Pulver. Unlöslich in Wasser. Leicht löslich in verd. Alkalilaugen. — $NaC_{22}H_{13}O_2N_2$.

[Formel: HO·(C₆H₃)<N⁺(C₁₀H₇)/N>(C₆H₃)·O]

Anhydro-[9-(4-sulfo-phenyl)-2.7-dioxy-phenaziniumhydroxyd], 9-[4-Sulfo-phenyl]-7-oxy-phenazon-(2) $C_{18}H_{12}O_5N_2S$, s. nebenstehende Formel, bezw. chinoide Form, **Safranolsulfonsäure**. Diese Konstitution wurde der Safranolsulfonsäure von Jaubert, *B.* **31**, 1185; *Bl.* [3] **21**, 192 zuerteilt, die auf Grund des D.R.P. 245230; *C.* **1912** I, 1347; *Frdl.* **10**, 854 als Anhydro-[9-phenyl-3-sulfo-2.7-dioxy-phenaziniumhydroxyd] anzusehen und demgemäß Syst. No. 3707 eingeordnet ist.

[Formel: HO·(C₆H₃)<N⁺(C₆H₄·SO₃H)/N>(C₆H₃)·O]

Anhydro-[9-phenyl-1.3-dichlor-2.7-dioxy-phenazinium-hydroxyd], 9-Phenyl-1.3(oder 6.8)-dichlor-7-oxy-phenazon-(2) $C_{18}H_{10}O_2N_2Cl_2$, Formel I oder II, bezw. chinoide Formen. *B.* Durch Kondensation von 2.6-Dichlor-4-amino-phenol mit 3-Oxy-diphenylamin (Höchster Farbw., D.R.P. 174331; *C.* **1906** II, 1542; *Frdl.* **8**, 788). — Gibt beim Erhitzen mit Natriumsulfid und Schwefel bei Gegenwart von Kupfersulfat einen rotvioletten Baumwollfarbstoff.

2. Dioxy-Verbindungen $C_{13}H_{10}O_2N_2$.

1. ***5.6-Dioxy-2-phenyl-benzimidazol*** $C_{13}H_{10}O_2N_2$, Formel III.

1-Benzyl-5.6-dimethoxy-2-phenyl-benzimidazol $C_{22}H_{20}O_2N_2$, Formel IV. *B.* Aus 4.5-Diamino-veratrol-hydrochlorid und Benzaldehyd in Wasser (Moureu, *C. r.* **125**, 33). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134—135°.

2. ***5 (bezw. 6)-Oxy-2-[2-oxy-phenyl]-benzimidazol*** $C_{13}H_{10}O_2N_2$, Formel V bezw. VI.

1-Phenyl-6-methoxy-2-[2-oxy-phenyl]-benzimidazol $C_{20}H_{16}O_2N_2$, Formel VII. *B.* Beim Kochen von 3-Methoxy-6-salicylalamino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 565) mit überschüssigem Quecksilberoxyd in Alkohol (Jacobson, Jaenicke, Meyer, *B.* **29**, 2682). — Tafeln. F: 123°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, schwer in Äther. Löslich in verd. Mineralsäuren.

1-[3-Brom-phenyl]-6-äthoxy-2-[2-oxy-phenyl]-benzimidazol $C_{21}H_{17}O_2N_2Br$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei längerem Kochen von 3'-Brom-3-äthoxy-6-salicylalamino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 565) mit Quecksilberoxyd in Alkohol (Jacobson, Franz, Zaar, *B.* **36**, 3870). — Nadeln (aus Benzol).

3. ***2.3-Dioxy-1-methyl-phenazin*** $C_{13}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Aufbewahren von 3.6-Dioxy-toluchinon mit 1 Mol o-Phenylendiaminhydrochlorid in schwach salzsaurer Lösung (Kehrmann, Führer, *A.* **290**, 302). — Ziegelrote Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 265—275°. Sehr schwer löslich in Wasser, löslich mit gelbroter Farbe in Alkohol, Äther und Benzol. Löslich in verd. Alkalilaugen mit braungelber Farbe.

Anhydro-[9 (oder 10)-äthyl-2.3-dioxy-1-methyl-phenaziniumhydroxyd], 9 (oder 10)-Äthyl-3 (oder 2)-oxy-1-methyl-phenazon-(2 oder 3) $C_{15}H_{14}O_2N_2$, Formel VIII oder IX, bezw. chinoide Formen. *B.* Analog 2.3-Dioxy-1-methylphenazin (Kehrmann, Führer, *A.* **290**, 304). — Granatrote Krytalle (aus Benzol + Alkohol). F: 206°. Ziemlich schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht mit blutroter Farbe in Alkohol, Benzol, Äther und Eisessig. Löslich in Mineralsäuren mit brauner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Grün übergeht. Leicht löslich in verd. Alkalilaugen mit gelbroter Farbe.

Anhydro-[9 (oder 10)-phenyl-2.3-dioxy-1-methyl-phenaziniumhydroxyd], 9 (oder 10)-Phenyl-3 (oder 2)-oxy-1-methyl-phenazon-(2 oder 3) $C_{19}H_{14}O_2N_2$, Formel X oder XI, bezw. chinoide Formen. *B.* Aus 3.6-Dioxy-toluchinon und N-Phenyl-o-phenylendiamin in schwach salzsaurer Lösung (Kehrmann, Führer, *A.* **290**, 303). — Dunkelrote, kupferglänzende Blätter (aus Eisessig). Schmilzt unscharf bei 245—265°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol, leicht in siedendem Eisessig mit fuchsinroter Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe. Leicht löslich in verd. Alkalilaugen mit rotgelber Farbe.

4. ***6.7-Dioxy-2-methyl-phenazin*** $C_{13}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Aufbewahren von 3.4-Diamino-toluol-hydrochlorid und 4.5-Dioxy-benzochinon-(1.2) in verd. Alkohol (NIETZKI, HASTERLIK, *B.* **24**, 1338). — Rote Nadeln mit $1H_2O$ (aus verd. Alkohol), gelbbraune Blättchen (aus absol. Alkohol). F: ca. 265°.

6.7-Diacetoxy-2-methyl-phenazin $C_{17}H_{14}O_4N_2 = N_2C_{12}H_5(CH_3)(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 6.7-Dioxy-2-methyl-phenazin mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (NIETZKI, HASTERLIK, *B.* **24**, 1338). — Hellgelbe Nadeln. F: 160°.

3. 2.3-Dioxy-1-methyl-4-isopropyl-phenazin $C_{16}H_{16}O_2N_2$, Formel I.

Anhydro-[9(oder 10)-phenyl-2.3-dioxy-1-methyl-4-isopropyl-phenazinium-hydroxyd], 9(oder 10)-Phenyl-3(oder 2)-oxy-1-methyl-4-isopropyl-phenazon-(2 oder 3) $C_{22}H_{20}O_2N_2$, Formel II oder III, bezw. chinoide Formen. *B.* Bei mehrwöchigem Stehenlassen von 3.6-Dioxy-thymochinon (Bd. VIII, S. 399) mit 1 Mol N-Phenyl-o-phenylendiamin in Alkohol und etwas Eisessig (KEHRMANN, MESSINGER, *B.* **24**, 590). — Rubinrote Tafeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 174—175°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Äther, unlöslich in Wasser. Löslich mit gelbbrauner Farbe in verd. Natronlauge. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe.

4. Dioxy-Verbindungen $C_{17}H_{18}O_2N_2$.

1. ***3-[2-Oxy-phenyl]-5-[2-oxy-styryl]-pyrazolidin*** $C_{17}H_{18}O_2N_2$ = $HO\cdot C_6H_4\cdot CH:CH\cdot HC\cdot NH\cdot NH$ / H_2C——$CH\cdot C_6H_4\cdot OH$. *B.* Beim Kochen von α-[α-Hydroxylamino-2-oxy-benzyl]-α'-[2-oxy-benzal]-acetoxim (Bd. XV, S. 52) mit Natrium und Amylalkohol (MINUNNI, CIUSA, *R. A. L.* [5] **14** II, 424). — Blättchen (aus Alkohol). F: 191° (Zers.). Sehr leicht löslich in Essigsäure, schwer in kaltem Alkohol, sehr schwer in kaltem Äther und warmem Benzol, unlöslich in Ligroin. Leicht löslich in Salzsäure, Schwefelsäure und Kalilauge.

2. ***4'-Oxy-2-[2-oxy-phenyl]-5'.6'.7'.8'-tetrahydro-[naphtho-1'.2':4.5-imidazolin]*** [1]**,** ***6-Oxy-2-[2-oxy-phenyl]-4.5-tetramethylen-benzimidazolin*** $C_{17}H_{18}O_2N_2$, Formel IV.

1-Phenyl-6-äthoxy-2-[2-oxy-phenyl]-4.5-tetramethylen-benzimidazolin $C_{25}H_{26}O_2N_2$, Formel V. Vgl. das Salicylalderivat des 4-Amino-3-anilino-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(1)-äthyläthers, Bd. XIII, S. 663.

5. Dioxy-Verbindungen $C_{19}H_{22}O_2N_2$.

1. ***[5-Äthyliden-chinuclidyl-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinol, Apochinin*** $C_{19}H_{22}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. SUSZKO, *Bl. internat. Acad. polon. des Scie. et Lettres* **1925**, 131, 133; *C.* **1926** I, 1199; JARZYŃSKI, LUDWICZAKÓWNA, SUSZKO, *R.* **52** [1933], 841. — *B.* Beim Erhitzen von salzsaurem Chinin mit Salzsäure (D: 1,125) im Rohr auf 140—150° (HESSE, *A.* **205**, 323; *B.* **28**, 1301; LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* **16**, 35; LI., *B.* **28**, 1971). Beim Erhitzen von Chinin mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,25—1,35) im Rohr (LI., FL., *M.* **16**, 39). Beim Erhitzen von Cuprein (S. 510) mit Salzsäure (D: 1,125) im Rohr auf 140° (H., *A.* **230**, 65). — Nadeln (aus Äther). Sintert bei 160° und schmilzt bei 210° unter Braunfärbung (LI., F., *M.* **16**, 40). Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Essigester und Benzol (LI., F.). Zeigt in schwefelsaurer (H., *A.* **205**, 324) oder salpetersaurer (LI., F.) Lösung keine Fluorescenz. $[\alpha]_D$: —217,1° [2] (97%iger Alkohol; c = 0,8) (MAUTHNER, *B.* **28**, 1972). Leicht löslich in

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

[2]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] fanden HENRY, SOLOMON, *Soc.* **1934**, 1927 für das reine Apochinin $[\alpha]_D^{20}$: —214,8° (Alkohol; c = 0,8).

Natronlauge (Li., *B.* **28**, 1971). Reagiert alkalisch (H., *A.* **205**, 324). – Liefert beim Erhitzen mit bei —17° gesättigter Salzsäure im Rohr auf 140—150° Hydrochlorapochinin (S. 495) (H., *A.* **205**, 340). Gibt keine Farbreaktion mit Chlorwasser und überschüssigem Ammoniak; gibt mit Eisenchlorid schwache, mit Chloroform + Kaliumhydroxyd stärkere Rotfärbung (Li., F.). Schmeckt bitter (H., *A.* **205**, 324). — $C_{19}H_{22}O_2N_2 + 2HI + H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in kaltem Wasser (Li., F.). — Oxalat $2C_{19}H_{22}O_2N_2 + 3C_2H_2O_4$. Schwer löslich in kaltem Wasser, noch schwerer in Alkohol (Li., F.). — $C_{19}H_{22}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (bei 115°). Hellgelbes Krystallpulver (Li., F.).

Apochinin-methyläther, Isochinin[1] $C_{20}H_{24}O_2N_2$ = $NC_7H_{10}(:CH \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot C_9H_5(O \cdot CH_3)N$. Zur Konstitution vgl. Suszko, *Bl. internat. Acad. polon. des Scie. et Lettres* **1925**, 129; *C.* **1926** I, 1199. — *B.* Beim Kochen von Hydrojodchinin bezw. seinem Hydrojodid mit alkoh. Kalilauge (Lippmann, Fleissner, *M.* **12**, 332). Das von Skraup (*M.* **14**, 431, 446) auf ähnlichem Wege erhaltene Pseudochinin ist im wesentlichen identisch mit der Verbindung von Lippmann, Fleissner (vgl. Böttcher, Horovitz, *M.* **33** [1912], 581; Suszko). — Nadeln mit 2 H_2O (aus verdunstendem Äther) (L., F., *M.* **12**, 335); wasserfreie Prismen (aus verd. Alkohol) (Sk.). F: 185° (L., F., *M.* **14**, 554), 190—191° (Sk.). Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in Benzol, sehr schwer in Äther, fast unlöslich in Wasser (L., F., *M.* **12**, 332, 333). 100 Tle. Alkohol (D_4^{22}: 0,9461) lösen bei 22° 0,363 Tle. (Sk.). $[\alpha]_D^{17}$: —186,8°[2] [97 vol.-%iger Alkohol; c = 1 (wasserfrei)] (L., F., *M.* **12**, 334), —191,5° [98 vol.-%iger Alkohol; c = 1 (wasserfrei)] (Sk.; vgl. Suszko). Die Lösungen in verd. Schwefelsäure oder Salpetersäure fluorescieren blau (L., F., *M.* **12**, 333). — Liefert bei der Oxydation mit Chromschwefelsäure neben Chininsäure viel Essigsäure (Sk.). Gibt beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) Hydrojodchinin (S. 497) (Sk.). Zeigt die Thalleiochinreaktion (L., F., *M.* **12**, 333). Schmeckt intensiv bitter (L., F., *M.* **12**, 335). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + HCl + 1^1/_2$ oder $2H_2O$ (L., F., *M.* **12**, 335; Sk.). Prismen (aus Wasser). F: 256—257° (Zers.) (Sk.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (L., F., *M.* **14**, 554; Sk.). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2HCl$ (L., F., *M.* **12**, 336). Leicht löslich in Wasser (L., F., *M.* **14**, 554). — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2SO_4 + 10H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (Unterschied von Chininsulfat) (L., F., *M.* **12**, 335). — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + HNO_3 + 3H_2O$. Nadeln. F: 175—177° (Sk.). Sehr schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol (Sk.). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + HNO_3$. Wasserfreie oder 1 H_2O enthaltende Prismen (aus Alkohol). Das wasserhaltige Salz sintert bei 130°, das wasserfreie schmilzt bei 220° (Sk.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (Sk.). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + AgNO_3$. Nadeln (L., F., *M.* **12**, 336). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Hellgelber, krystallinischer Niederschlag von wechselndem Wassergehalt (L., F., *M.* **12**, 336); wasserfreie Blättchen; sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol (Sk.).

Apochinin-äthyläther $C_{21}H_{26}O_2N_2$ = $NC_7H_{10}(:CH \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot C_9H_5(O \cdot C_2H_5)N$. *B.* Beim Erhitzen von Apochinin mit 1 Mol Äthylchlorid und 1 Mol Natriumäthylat im Rohr auf 100° (Lippmann, Fleissner, *M.* **16**, 43). — Krystallkörner (aus Äther). F: 182°. — Sulfat. Sehr leicht löslich in Wasser. — $C_{21}H_{26}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Gelbe Flocken.

O.O - Diacetyl - apochinin $C_{23}H_{26}O_4N_2$ = $NC_7H_{10}(:CH \cdot CH_3) \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot C_9H_5(O \cdot CO \cdot CH_3)N$. *B.* Aus Apochinin und Essigsäureanhydrid bei 60—80° (Hesse, *A.* **205**, 335, 336). — Amorphes Pulver. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform; leicht löslich in verd. Säuren. Die Lösung in verd. Schwefelsäure zeigt blaue Fluorescenz. $[\alpha]_D^{15}$: —61,8° (97 vol.-%iger Alkohol; c = 2). Gibt mit Chlorwasser und Ammoniak die Thalleiochinreaktion. — $C_{23}H_{26}O_4N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelber, krystallinischer Niederschlag.

2. ***[5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinol*** $C_{19}H_{22}O_2N_2$, Formel I. Die von dieser Formel sich ableitenden [5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-carbinole, das Chinidin und Chinin, unterscheiden sich durch die räumliche Anordnung an den beiden mit * bezeichneten Kohlenstoffatomen[3];

I. $CH_2:CH \cdot HC—CH—CH_2$ | CH_2 | CH_2 | $H_2C—N—\overset{*}{C}H \cdot \overset{*}{C}H(OH) \cdot$ [6-Oxy-chinolyl-(4), OH am Benzolring]

[1]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] wird diese Verbindung von Böttcher, Horovitz (*M.* **33**, 567; vgl. *M.* **32**, 796) β-Isochinin genannt.

[2]) Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] fanden Jarzyński, Ludwiczakówna, Suszko (*R.* **52**, 845) F: 186—187°; $[\alpha]_D^{20}$: — 192° (Alkohol; c = 1), Henry, Solomon (*Soc.* **1934**, 1928) F: 195—197°; $[\alpha]_D^{15}$: — 199,7° (Alkohol: c = 0,85).

[3]) Die beiden anderen aus der verschiedenen Anordnung an den mit * bezeichneten Kohlenstoffatomen sich ergebenden Isomeren, das durch die sterische Lage des Hydroxyls sich von Chinidin unterscheidende Epichinidin und das entsprechende Epimere des Chinins, das Epichinin, wurden nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von Rabe und Mitarbeitern, *A.* **492**, 259, 260 dargestellt.

Chinidin entspricht sterisch dem Cinchonin (S. 424), Chinin dem Cinchonidin (S. 437). Zur Stereochemie der Chinidin-Chinin-Reihe vgl. RABE, *A.* **373**, 89; **492** [1931], 251; **514**, [1934], 62.

a) ***Sterisch dem Cinchonin entsprechendes [5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinol, Cupreidin*** $C_{19}H_{22}O_2N_2$, Formel I (S. 505).

[5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-carbinol, Chinidin, Conchinin $C_{20}H_{24}O_2N_2$, Formel II[1]). *Literatur:* E. COMANDUCCI, Die Konstitution der Chinaalkaloide [Stuttgart 1911]. — Zur Konstitution vgl. RABE, *A.* **364**, 335, 337; **365**, 358. — *V.* Chinidin findet sich als Begleiter des Chinins in den Rinden vieler Cinchona-Arten, z. B. in der Rinde der auf Java kultivierten Cinchona Calisaya (HESSE, *A.* **174**, 337); in den Pitaya-Rinden (KOCH, *J.* **1864**, 444); in den Rinden von Cinchona officinalis, C. succirubra und C. micrantha (PAUL, *Pharm. J.* [3] **13**, 897); vgl. hierzu die bei Cinchonin (S. 424) und Chinin (S. 511) angeführte Literatur. In geringer Menge in der Rinde von Remijia bicolorata (HODGKIN, *Pharm. J.* [3] **15**, 218). — *Darstellung* aus den Chininsulfat-Mutterlaugen s. bei Cinchonin, S. 424. Zur Befreiung von Hydrochinidin krystallisiert man das Monohydrochlorid oder das saure Sulfat wiederholt aus Wasser oder Alkohol um (HE., *B.* **15**, 3010).

II. $CH_2{:}CH\cdot HC—CH—CH_2$ / CH_2 / CH_2 / $H_2C—N——CH\cdot CH(OH)\cdot$ [Chinolinring mit $O\cdot CH_3$ und N] (Chld … Ch)

Chinidin bildet wasserhaltige Blättchen (aus Wasser) (HESSE, *B.* **10**, 2154; vgl. MYLIUS, *B.* **19**, 1774; HOOGEWERFF, VAN DORP, *A.* **204**, 88 Anm. 3). Additionsprodukte von Chinidin mit Benzol, Alkoholen, Äther und Aceton s. S. 508. F (wasserfrei): 174—175° (MYLIUS, *B.* **19**, 1774 Anm.), 172,5° (korr.) (LENZ, *Fr.* **27**, 571, vgl. 551 Anm. 2). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 2660,5 kcal/Mol (BERTHELOT, GAUDECHON, *C. r.* **136**, 138; *A. ch.* [7] **29**, 466). Brechung der Krystalle: KLEY, *R.* **22**, 377; *Fr.* **43**, 165. Chinidin ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 62). Leicht löslich in Alkohol (OUDEMANS, *A.* **182**, 47). Bei 18—22° löst sich Chinidin (wasserfrei) in ca. 4950 Tln. Wasser, 129 Tln. Äther, 57 Tln. Essigester, 177 Tln. Tetrachlorkohlenstoff und 41 Tln. Benzol; sehr leicht löslich in Chloroform (BECKURTS, MÜLLER, *C.* **1903** I, 1141). Zur Löslichkeit in Äther vgl. HILLE, *Ar.* **241**, 54; Löslichkeit in Amylalkohol: MATOLCSY, *C.* **1906** II, 172. $[\alpha]^{15}$: +251° (Alkohol; p = 1,3) (PASTEUR, *C. r.* **36**, 26); $[\alpha]_D^{15}$: +230° (Chloroform; c = 1,8) (HESSE, *A.* **176**, 224); $[\alpha]_D$: +262° (Alkohol; c = 2) (HILLE, *Ar.* **241**, 77); $[\alpha]_D^{17}$: +275° bezw. +270° (1 Vol. Alkohol + 2 Vol. Chloroform; p = 1,1 bezw. 2,1) (LENZ, *Fr.* **27**, 571), +195° (Benzol; c = 1,6), +229° (Chloroform; c = 1,6), +258° bezw. +256° (Alkohol; c = 1 bezw. 3,2); $[\alpha]_D^{-1,5}$: +262° (Alkohol; c = 1,5) (OUDEMANS, *A.* **182**, 45). $[\alpha]_D^{17}$: +322° bezw. +325°, 321°, 315° oder 306° (Wasser + 2 bezw. 3, 5 10 oder 20 Mol HCl; c = 1,6), +315° bezw. +321°, 320° oder 317° (Wasser + 1 bezw. $2^1/_2$, 5 oder 10 Mol H_2SO_4; c = 1,6) (OU.). Drehung in verschiedenen anderen Säuren: OU. Das Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung ist identisch mit dem des Chinins (DOBBIE, LAUDER, *Soc.* **83**, 624). Die Lösungen des Chinidins in wäßr. Säuren fluorescieren blau, besonders in verd. Zustand (HE., *A.* **146**, 361). Elektrolytische Dissoziationskonstante der 1. Stufe k_1: $2,36\times10^{-7}$ (berechnet aus dem durch Initialfällung mit Borax ermittelten Hydrolysengrad des Monohydrochlorids), der 2. Stufe k_2: $3,19\times10^{-10}$ (ermittelt aus dem durch Farbveränderung von Methylorange gemessenen Hydrolysengrad des Bis-hydrochlorids (VELEY, *Soc.* **93**, 2116; **95**, 764, 766). Wärmetönung bei der Neutralisation mit Säuren: BERTH., G.

Verhalten von Chinidin beim Erhitzen auf 180°: MADAN, *Soc.* **79**, 925. Bei 3—4-stdg. Erhitzen des Sulfats mit etwas Wasser und Schwefelsäure auf 120—130° (PASTEUR, *C. r.* **37**, 112; *J.* **1853**, 474) oder bei kurzem Erhitzen des entwässerten sauren Sulfats ($C_{20}H_{24}O_2N_2$ + H_2SO_4) auf ca. 135° (HESSE, *A.* **178**, 245) entsteht das Salz des Chinotoxins (Syst. No. 3635). Kalte konzentrierte Schwefelsäure bewirkt nach HESSE (*A.* **243**, 149) Umlagerung in Isochinidin (Nadeln, leicht löslich in Äther; $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2SO_4 + 8H_2O$, Nadeln; $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$); nach PANETH (*M.* **32** [1911], 257) wirkt sie im wesentlichen sulfurierend. Bei der Einw. von Kaliumpermanganat auf Chinidin in siedender alkalischer Lösung entstehen Pyridin-$\alpha.\beta.\gamma$-tricarbonsäure (Bd. XXII, S. 182), Oxalsäure, Kohlendioxyd und Ammoniak (HOOGEWERFF, VAN DORP, *A.* **204**, 88; DOBBIE, RAMSAY, *Soc.* **35**, 189); in schwefelsaurer Lösung erhält man mit Permanganat Chitenidin (Syst. No. 3691) und Ameisensäure (FORST, BÖHRINGER, *B.* **14**, 1954; **15**, 1659). Chromschwefelsäure liefert je nach den Bedingungen neben anderen Produkten Chininsäure (Bd. XXII, S. 234) (SKRAUP, *M.* **2**, 591) und Chininon (Syst. No. 3635) (RABE, KULIGA, *A.* **364**, 349). Reduktion mit Natrium und Amylalkohol: KONEK v. NORWALL, *B.* **29**, 801. Chinidin liefert mit Jod eine Additionsverbindung $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2I$ (KOŹNIEWSKI, *C.* **1909** II, 989). Bei 6—10-stdg. Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,125) im Rohr auf 140—150° entsteht unter Abspaltung von

[1]) Vgl. hierzu S. 404 Anm. 1.

Methylchlorid das amorphe, nicht einheitliche (vgl. THRON, DIRSCHERL, *A.* **515** [1935], 256; HENRY, SOLOMON, GIBBS, *Soc.* **1935**, 966) „Apochinidin" (HESSE, *A.* **205**, 326); 6-stdg. Erhitzen mit kaltgesättigter Salzsäure im Rohr auf 140—150° führt zu Hydrochlorapochinidin (S. 492) (HE., *A.* **205**, 343). Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) liefert mit Chinidin bei mehrtägigem Aufbewahren in der Kälte Hydrojodchinidin, bei 3-stdg. Erhitzen im Wasserbad Hydrojodapochinidin (SCHUBERT, SKRAUP, *M.* **12**, 669; vgl. LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* **13**, 429). Erwärmen des Monohydrochlorids mit Phosphorpentachlorid in Chloroform ergibt Chinidinchlorid (S. 420) (COMSTOCK, KOENIGS, *B.* **18**, 1223). Beim Sättigen einer kalten wäßrigen Chinidinsuspension mit Schwefeldioxyd geht die Base in Lösung unter Bildung einer Sulfonsäure $C_{20}H_{26}O_7N_2S_2$ (S. 509) (KOENIGS, SCHÖNEWALD, *B.* **35**, 2981). Chinidin liefert mit überschüssigem Äthyljodid beim Erwärmen unter Rückfluß Chinidin-Chld-jodmethylat (STENHOUSE, *A.* **129**, 20), beim Erhitzen im Rohr auf 120—140° Chinidin-bis-jodäthylat (CLAUS, *A.* **269**, 236). Beim Erwärmen mit Acetanhydrid entsteht O-Acetyl-chinidin (HESSE, *A.* **205**, 318).

Die physiologische Wirkung ist der des Chinins ähnlich (MACCHIAVELLI, *J.* **1875**, 772; vgl. ROHDE in HEFFTERS Handbuch der experimentellen Pharmakologie, 2. Bd., 1. Hälfte, S. 91. Zur Herzwirkung vgl. H. H. MEYER, GOTTLIEB, Die experimentelle Pharmakologie, 8. Aufl. [Berlin und Wien 1933], S. 351, 389. — Chinidin gibt in alkoh. Lösung mit Chlorwasser und Ammoniak eine ebenso intensiv grüne Färbung wie Chinin (STENHOUSE, *A.* **129**, 16; HESSE, *A.* **146**, 361); auch mit Bromdampf, Kupfersulfat und Ammoniak (BALLANDIER, *C.* **1904** II, 1257) sowie mit Wasserstoffperoxyd und Kupfersulfat (HIRSCHSOHN, *P. C. H.* **43**, 367) gibt es die gleichen Farbreaktionen wie Chinin. Weitere Farbreaktionen: REICHARD, *C.* **1905** II, 1560. Reaktion mit Arrhenal: VITALI, *C.* **1905** I, 1700. Mikrochemischer Nachweis auf Grund der Doppelbrechung: KLEY, *R.* **22**, 377; *Fr.* **43**, 165. Zur Prüfung auf Reinheit verwertet man die Schwerlöslichkeit des Hydrojodids; man versetzt die Lösung des Sulfats in 20 Tln. Wasser bei ca. 60° mit 1 Tl. Kaliumjodid und läßt abkühlen; das nach ca. 1-stdg. Stehen erhältliche Filtrat gibt auf Zusatz von Ammoniak bei Gegenwart anderer Chinaalkaloide einen Niederschlag (HE., *A.* **176**, 323; *B.* **11**, 1164). Bestimmung mit Kaliumquecksilberjodid: HEIKEL, *Ch. Z.* **32**, 1162, 1212. Zur Bestimmung in Chinarinden vgl. SEKA in KLEINS Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. IV [Wien 1933], S. 564.

Salze und additionelle Verbindungen des Chinidins.

Verbindungen mit Halogenen und mit einfachen anorganischen Säuren.

$C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2I$. *B.* Aus Chinidin und Jod in Alkohol + Schwefelkohlenstoff (KOŹNIEWSKI, *C.* **1909** II, 989). F: 157—159° (Zers.). Unlöslich in Ligroin, sehr schwer löslich in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff, etwas leichter in Aceton, absol. Alkohol und Chloroform; unlöslich in nicht allzu konz. Alkalilaugen, Ammoniak und Mineralsäuren. Alkoh. Kalilauge regeneriert Chinidin. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + HCl + H_2O$. Asbestartige Prismen (HESSE, *A.* **146**, 362). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser; bei 10° löst sich 1 Tl. in 62,5 Tln. Wasser, kaum löslich in Äther. $[\alpha]_D^{15}$: +200,9° (Wasser; c = 1), +195,8° (Wasser; c = 2), +207,3° (97 vol.-%iger Alkohol; c = 2), +199,4° (97 vol.-%iger Alkohol; c = 5), +193,8° (2 Vol. Chloroform + 1 Vol. 97 vol.-%iger Alkohol; c = 2); Drehung in Salzsäure verschiedener Konzentration: H., *A.* **176**, 225. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2HCl + H_2O$. Krystalle (aus Salzsäure) (H., *A.* **174**, 340; **176**, 225; vgl. a. ZORN, *J. pr.* [2] **8**, 286). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Chloroform, Wasser und Salzsäure (H., *A.* **174**, 341). Spaltet bei 100° bis 120° Wasser und Chlorwasserstoff ab (H., *A.* **174**, 341). $[\alpha]_D^{15}$: +250,3° (Wasser; c = 2) (H., *A.* **176**, 226; vgl. a. H., *A.* **182**, 142). Hydrolyse: VELEY, *Soc.* **93**, 2116. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + HBr$. Löst sich bei 14° in 200 Tln. Wasser (DE VRIJ, *J.* **1857**, 404). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + HI$. Blättchen (H., *A.* **146**, 363). Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 62). Schwer löslich in Alkohol und siedendem Wasser, löst sich bei 10° in 1270 Tln. Wasser (H., *A.* **146**, 363), bei 15° in 1250 Tln. Wasser (DE V.), bei 18—20° in 1256 Tln. Wasser (HILLE, *Ar.* **241**, 84). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2HI + 3H_2O$. Gelbliche Krystalle (DE V.; H., *A.* **146**, 363). Wird bei 120° braungelb, an feuchter Luft bei gewöhnlicher Temperatur wieder hellgelb (H.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser (H.), löst sich bei 15° in 90 Tln. Wasser (DE V.). — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2SO_4 + 2H_2O$. Prismen (H., *A.* **146**, 364). Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 62). Brechung der Krystalle: KLEY, *R.* **22**, 379; *Fr.* **43**, 166. Löst sich bei 10° in 108 Tln. Wasser, leicht löslich in Alkohol, kaum in Äther (H., *A.* **146**, 364), sehr leicht in Chloroform (H., *A.* **176**, 226). $[\alpha]_D^{15}$: +179,5° (Wasser; c = 1), +218,2° (80 vol.-%iger Alkohol; c = 2), +227,0° (60 vol.-%iger Alkohol; c = 2), +209,3° (2 Vol. Chloroform + 1 Vol. 97%iger Alkohol; c = 2), +184,2° (Chloroform; c = 3 bezogen auf wasserfreies Salz) (H., *A.* **176**, 226; **182**, 141). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2SO_4 + 4H_2O$. Asbestartige Prismen (H., *A.* **146**, 367). Löst sich bei 10° in 8,7 Tln. Wasser. — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2SO_4 + 2HI + 4I$. Granatrote Nadeln mit bläulichem Glanz (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **14**, 356; vgl. HERAPATH,

J. **1858**, 366). — $3C_{20}H_{24}O_2N_2 + 3H_2SO_4 + 2HI + 8I$. Olivbraune Blätter (J.; vgl. HER.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol (J.). — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2S_2O_3 + 2H_2O$. Prismen (H., *A.* **146**, 367). Löst sich bei 10° in 415 Tln. Wasser. — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2SeO_4 + 2HI + 4I$. Rotbraune Krystalle (J., *J. pr.* [2] **15**, 67). Schwer löslich in heißem Alkohol. — $4C_{20}H_{24}O_2N_2 + 4H_2SeO_4 + 3HI + 10I$. Olivbraune Blätter (J.). — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2CrO_4 + 6H_2O$. Gelbe Tafeln (H., *A.* **243**, 144). Bei 18—20° löst sich 1 Tl. wasserfreies Salz in 230 Tln. Wasser (HILLE, *Ar.* **241**, 86). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + HNO_3$. Prismen (aus Wasser) (H., *A.* **146**, 364). Löst sich bei 15° in 85 Tln. Wasser. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_3PO_4$. Prismen (H., *A.* **146**, 367). Löst sich bei 10° in 131 Tln. Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol.

Verbindungen von Chinidin mit Metallsalzen und mit komplexen Säuren.

$C_{20}H_{24}O_2N_2 + AgNO_3$. Nadeln (aus verd. Salpetersäure) (STENHOUSE, *A.* **129**, 17). Wird durch Alkohol zersetzt. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2HCl + 2AuCl_3$. Hellgelber Niederschlag. F: 115° (Zers.) (ST.). — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2HCl + ZnCl_2$. *B.* Entsteht bei wiederholtem Umkrystallisieren der folgenden Verbindung (ST.). Tafeln und Prismen. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2HCl + ZnCl_2$. Krystalle (aus verd. Alkohol) (ST.). Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in verd. Salzsäure. — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + 4HCl + HgCl_2$. Blättchen (aus Alkohol) (ST.). Schmilzt unter Wasser bei 100°. Leicht löslich in siedendem Alkohol. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2HF + TiF_4 + 4H_2O$. Gelbe Krystalle (SCHAEFFER, *Am. Soc.* **30**, 1863). Verwittert an der Luft. Leicht löslich in Wasser. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2HCl + FeCl_3 + 2H_2O$. Orangefarbene Krystalle (SCHOLTZ, *C.* **1908** I, 1466). Das wasserfreie Salz schmilzt bei 220—222° unter Zersetzung. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2HCl + FeCl_3 + 6H_2O$. Orangefarbene Blättchen (SCH.). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2[Fe(CN)_5NO] + 2H_2O$. Hellbraune Nadeln (aus Wasser), braunrote Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 190° (GRESHOFF, *C.* **1903** II, 385). — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Orangefarbene Nadeln (HESSE, *A.* **207**, 309). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Gelber Niederschlag (H., *A.* **145**, 362; vgl. a. ST., *A.* **129**, 17). Sehr schwer löslich in Wasser und Säuren (H.).

Salze und additionelle Verbindungen des Chinidins mit organischen Stoffen, die an früheren Stellen dieses Handbuchs abgehandelt sind.

Verbindung mit Benzol $C_{20}H_{24}O_2N_2 + \frac{1}{3}C_6H_6$. Krystalle. Rhombisch (bisphenoidisch) (WYRUBOW, *A. ch.* [7] **1**, 67; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 935). $[\alpha]_D^{17}$: +225,9° (Benzol; c = 0,5), +185,3° (Benzol; c = 2). — Verbindung mit Methanol $C_{20}H_{24}O_2N_2 + CH_4O$. Prismen (MYLIUS, *B.* **19**, 1774). Rhombisch (bisphenoidisch) (BECKENKAMP, *B.* **19**, 1774; *Z. Kr.* **12**, 166; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 935; vgl. a. W., *A. ch.* [7] **1**, 40). $[\alpha]_D$: +236,1° (Methanol) (W.). Spaltet beim Erhitzen auf 120° oder bei Berührung mit Wasser Methanol ab (M.). — Verbindung mit Alkohol $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_2H_6O$. Prismen (M.). Rhombisch (bisphenoidisch) (B.; vgl. a. W.). $[\alpha]_D$: +235,3° (Alkohol) (W.). — Verbindung mit Äther $C_{20}H_{24}O_2N_2 + \frac{1}{3}C_4H_{10}O$. Krystalle. Rhombisch (bisphenoidisch) (W., *A. ch.* [7] **1**, 67). $[\alpha]_D^{17}$: +254,5° (Äther; c = 0,9). — Verbindung mit Propylalkohol $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_3H_8O$. Prismen (M.). — Verbindung mit Allylalkohol $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_3H_6O$. Prismen (M.). Rhombisch (bisphenoidisch) (B.). — Verbindung mit Äthylenglykol $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_2H_6O_2$. Tafeln (M.). — Verbindung mit Aceton $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_3H_6O$. Tetragonal (W., *A. ch.* [7] **1**, 80; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 936). $[\alpha]_D$: +173,7° (Aceton; c = 2,5). — Salz der Chlorbrommethansulfonsäure (Bd. II, S. 26) $C_{20}H_{24}O_2N_2 + CH_2O_3ClBrS$. Nadeln (aus Wasser) (POPE, READ, *Soc.* **93**, 797). Schwer löslich in kaltem Wasser, Aceton und Alkohol. $[\alpha]_D$: +148,3° (Wasser; c = 0,5). — Benzoat $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_7H_6O_2 + H_2O$. Krystalle (aus Alkohol) (FORST, BÖHRINGER, *B.* **15**, 1658 Anm.). — Salz des rechtsdrehenden Zimtsäuredibromids $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_9H_8O_2Br_2$. Krystalle. F: 110° (HIRSCH, *B.* **27**, 888). Schwer löslich in Äther, leicht in heißem Alkohol und Benzol. — Oxalat $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_2H_2O_4 + H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (STENHOUSE, *A.* **129**, 19; HESSE, *A.* **176**, 227). Leicht löslich in einer Mischung aus 2 Vol. Chloroform und 1 Vol. 97%igem Alkohol (H.), löst sich bei 15° in 151 Tln. Wasser (H.). $[\alpha]_D^{15}$: +186,8° (2 Vol. Chloroform + 1 Vol 97%iger Alkohol; c = 1) (H.). — Succinat $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_4H_6O_4 + 2H_2O$. Prismen (aus Wasser). Schmilzt unterhalb 100° unter Abgabe des Krystallwassers (H., *A.* **146**, 369). 1 Tl. löst sich bei 10° in 41,5 Tln. Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — Salz der d-Mandelsäure. Nadeln. F: 110° (MCKENZIE, *Soc.* **75**, 967). 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 1,15 Tle. — Salz der l-Mandelsäure. Prismen. F: 100—101° (McK.). 100 Tle. Wasser lösen bei 18° 0,49 Tle. — Salz der linksdrehenden α.β-Dioxy-buttersäure (Bd. III, S. 398) $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_4H_8O_4 + 2H_2O$. Tafeln (aus Wasser). F: 114° (MORRELL, HANSON, *Soc.* **85**, 200). Bei 14,9° enthalten 100 g einer gesättigten wäßrigen Lösung 1,64 g Salz. $[\alpha]_D^{15}$: +143,5° (Wasser; c = 3), +159,0° (Alkohol; c = 4). — Salze der d-Weinsäure: $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_4H_6O_6 + H_2O$. Prismen (H., *A.* **146**, 368). Löst sich bei 15° in 38,8 Tln. Wasser. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_4H_6O_6 + 3H_2O$. Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei ca. 100°

(H., *A.* **146**, 368). Löst sich bei 10° in 400 Tln. Wasser. — Salz der Antimonylweinsäure $C_{20}H_{24}O_2N_2 + SbC_4H_5O_7 + 4H_2O$. Nadeln (H., *A.* **146**, 368; vgl. STENHOUSE, *A.* **129**, 21). Löst sich bei 20° in 540 Tln. Wasser (H.). — Salz der linksdrehenden Chinasäure $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_7H_{12}O_6 + 2H_2O$. Krystalle. F: 178—179° (ECHTERMEIER, *Ar.* **244**, 39). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — Salz der Benzolthiosulfonsäure $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_6H_6O_2S_2$. Blättchen (aus Alkohol) (TROEGER, LINDE, *Ar.* **239**, 136; HILLE, *Ar.* **241**, 89). 1 Tl. löst sich bei 18—20° in 654 Tln. Wasser (HI.). — Salz der p-Toluolthiosulfonsäure $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_7H_8O_2S_2$. Farblose Masse (T., L.). — Salz der α-Naphthalinthiosulfonsäure $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_{10}H_8O_2S_2$. Farblose Masse (T., L.). — Salz der β-Naphthalinthiosulfonsäure $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_{10}H_8O_2S_2$. Krystalle (aus Alkohol) (T., L.). — Salz der in alkal. Lösung linksdrehenden α.β-Bis-benzamino-propionsäure. Krystalle (aus Wasser) (E. FISCHER, JACOBS, *B.* **40**, 1064). Löslich in heißem Alkohol, ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Salz des Benzoyl-l-leucins. Prismen oder Tafeln (aus Wasser) (E. FISCHER, *B.* **33**, 2378).

Verbindung mit Hydrochinin $C_{40}H_{50}O_4N_4 + 2^1/_2 H_2O = C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_{20}H_{26}O_2N_2 + 2^1/_2 H_2O$. Nadeln (aus Äther) (HESSE, *A.* **241**, 259).

Umwandlungsprodukte unbekannter Konstitution aus Chinidin.

Sulfonsäure $C_{20}H_{26}O_7N_2S_2$. *B.* Man behandelt eine kalte wäßrige Chinidin-Suspension mit Schwefeldioxyd und läßt die kalte gesättigte Lösung 2 Wochen stehen (KOENIGS, SCHÖNEWALD, *B.* **35**, 2982). — Krystalle mit 4 H_2O. Verliert bei ca. 70° $2^1/_2$ H_2O, zersetzt sich bei ca. 260°. Schwer löslich in Wasser und organischen Mitteln; leicht löslich in Alkalien und Säuren. Wird durch Kaliumpermanganat zu einer Sulfonsäure $C_{20}H_{26}O_8N_2S_2$, durch Chromtrioxyd zu Chininsäure oxydiert. Einw. von Natrium + Amylalkohol und von Brom: K., SCH. — $NH_4C_{20}H_{25}O_7N_2S_2$. Amorph, hygroskopisch. F: 212° (Zers.). $[\alpha]_D^{20}$: +160° (Wasser; p = 4). — $AgC_{20}H_{25}O_7N_2S_2$. Blaßgelbe Flocken. — $C_{20}H_{26}O_7N_2S_2 + HCl$. Krystalle. Wird durch Wasser zersetzt. — $C_{20}H_{26}O_7N_2S_2 + HBr$. Nadeln.

Sulfonsäure $C_{20}H_{26}O_8N_2S_2$(?). *B.* Durch Oxydation der Sulfonsäure $C_{20}H_{26}O_7N_2S_2$ mit Kaliumpermanganat in kalter schwefelsaurer Lösung (KOENIGS, SCHÖNEWALD, *B.* **35**, 2989). — Blättchen mit 4 H_2O (aus stark verdünnter Salpetersäure). Sehr schwer löslich. Scheidet bei längerem Kochen mit konz. Barytwasser nur Spuren von Bariumsulfat ab. — $NH_4C_{20}H_{25}O_8N_2S_2$(?). Amorph, hygroskopisch.

O-Acetyl-chinidin $C_{22}H_{26}O_3N_2 = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Aus Chinidin und Essigsäureanhydrid bei 60—80° (HESSE, *A.* **205**, 318). — Amorph. Löslich in Äther. $[\alpha]_D^{15}$: +128° (Alkohol; c = 2). — $C_{22}H_{26}O_3N_2 + HCl + AuCl_3 + 2H_2O$. Gelb, amorph. — $C_{22}H_{26}O_3N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Krystallinisch. Schwer löslich in Wasser.

O-Salicoyl-chinidin $C_{27}H_{28}O_4N_2 = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen von freiem oder salzsaurem Chinidin mit Salol auf ca. 140° (Chininfabriken ZIMMER & Co., D. R. P. 128116, 129452, 131723; *C.* **1902 I**, 548, 790, 1428; *Frdl.* **6**, 1131, 1133). — Pulver. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. — Salicylat. Nadeln (aus Alkohol). F: 168°.

Chinidin-Chld-hydroxymethylat $C_{21}H_{28}O_3N_2 = (HO)(CH_3)NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Das Jodid entsteht aus Chinidin und Methyljodid in Äther oder warmem Alkohol (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **3**, 154). — $C_{21}H_{27}O_2N_2\cdot I$. Farblose Nadeln (J.) mit 1 H_2O (CLAUS, *A.* **269**, 232). F: 248° (Zers.) (C.). Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 62). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem Wasser und in Alkohol (C.). — $C_{21}H_{27}O_2N_2\cdot I + HCl$. Amorph (C.). — $C_{21}H_{27}O_2N_2\cdot I + 2I$. Aus dem Jodid und Jod in warmem Alkohol (J.) oder aus Chinidin-dijodid und Methyljodid (KOŹNIEWSKI, *C.* **1909 II**, 990). Braune Blätter. F: 164—165° (J.), 195—197° (K.). — $C_{21}H_{27}O_2N_2\cdot Cl + HCl + PtCl_4$ (bei 150°). Prismen (aus verd. Salzsäure) (J.).

Chinidin-bis-hydroxymethylat $C_{22}H_{32}O_4N_2 = (HO)(CH_3)NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N(CH_3)\cdot OH$. — Dijodid $C_{22}H_{30}O_2N_2I_2 + 1^1/_2 H_2O$. Gelbe Tafeln. F: 156° (Zers.) (CLAUS, *A.* **269**, 235). In Wasser leichter, in Alkohol schwerer löslich als Chinidinmonojodmethylat.

Chinidin-Chld-hydroxyäthylat $C_{22}H_{30}O_3N_2 = (HO)(C_2H_5)NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Das Jodid entsteht beim Erwärmen von Chinidin mit Äthyljodid unter Rückfluß; es liefert mit Silberoxyd die freie Base (STENHOUSE, *A.* **129**, 20). — Die Base dreht in wäßr. Lösung rechts (HOWARD, *Soc.* **26**, 1183). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ entstehen Äthylchitenidin (Syst. No. 3691) und Ameisensäure (CLAUS, *A.* **269**, 238). —

Chlorid $C_{22}H_{29}O_2N_2 \cdot Cl + H_2O$. Dreht in wäßr. Lösung rechts (Ho.). — Bromid $C_{22}H_{29}O_2N_2 \cdot Br + H_2O$. Nadeln. Schmilzt wasserfrei gegen 238° unter Zersetzung (C.). — Jodid $C_{22}H_{29}O_2N_2 \cdot I$. Wasserfreie Nadeln (CL.), Nadeln mit 1 H_2O (Ho.). F (wasserfrei): 248° (Zers.) (C.). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser und in Alkohol (C.). Dreht in alkoh. Lösung rechts (Ho.). — $C_{22}H_{29}O_2N_2 \cdot I + 2I$. Aus Chinidinjodäthylat und Jod in Schwefelkohlenstoff oder aus Chinidin-dijodid und Äthyljodid (KOŹNIEWSKI, *C.* **1909** II, 990). Gelbe Krystalle. F: 176—178°. Sehr leicht löslich in Aceton und heißem Alkohol. — $2C_{22}H_{29}O_2N_2 \cdot I + H_2SO_4 + 4I$. Braune Prismen. Sehr schwer löslich in kaltem, schwer in siedendem Alkohol (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **14**, 364). — $C_{22}H_{29}O_2N_2 \cdot Cl + HCl + PtCl_4$ (bei 100°). Blaßgelb. Fast unlöslich in Wasser; schwer löslich in siedender verdünnter Salzsäure (ST.).

Chinidin-bis-hydroxyäthylat $C_{24}H_{36}O_4N_2 = (HO)(C_2H_5)NC_7H_{11}(CH:CH_2) \cdot CH(OH) \cdot C_9H_5(O \cdot CH_3)N(C_2H_5)(OH)$. *B.* Das Dijodid entsteht bei 5-stdg. Erhitzen von Chinidin mit Äthyljodid und etwas Alkohol im Rohr auf 120—140° (CLAUS, *A.* **269**, 236) oder durch 6—8-stdg. Erhitzen von Chinidin-Chld-jodäthylat mit Äthyljodid und Alkohol im Rohr auf 100° (SKRAUP, KONEK v. NORWALL, *M.* **15**, 51). — Dijodid $C_{24}H_{34}O_2N_2I_2$. Gelbe Krystalle mit 1 H_2O, rötlichgelbe Säulen mit $1^1/_2$ H_2O (C.), gelbe Prismen mit 3 H_2O (aus verd. Alkohol) (SK., K. v. N.). F: (wasserfrei) 205° (Zers.) (C.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, schwerer in Alkohol (C.). — Dinitrat $C_{24}H_{34}O_2N_2(NO_3)_2 + aq.$ *B.* Aus dem Dijodid und Silbernitrat in warmer wäßriger Lösung (C.). Farblose Prismen, die über H_2SO_4 verwittern und gelb werden. F: gegen 91° (C.).

Chinidin-Chld-hydroxybenzylat $C_{27}H_{32}O_3N_2 = (HO)(C_6H_5 \cdot CH_2)NC_7H_{11}(CH:CH_2) \cdot CH(OH) \cdot C_9H_5(O \cdot CH_3)N$. — Chlorid. *B.* Neben anderen Produkten aus Chinidin und Benzylchlorid in Alkohol (CLAUS, *A.* **269**, 235). Farblos, amorph. F: 190—195°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{27}H_{31}O_2N_2 \cdot Cl + HCl + PtCl_4$. Krystallinisch, gelbrot.

b) ***Sterisch dem Cinchonidin entsprechendes [5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinol, Cuprein*** $C_{19}H_{22}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *V.* Findet sich neben Chinin in der Rinde von Remijia pedunculata („China cuprea") (PAUL, COWNLEY, *Pharm. J.* [3] **15**, 221; HESSE, *A.* **230**, 57). —

```
CH2:CH·HC—CH—CH2
        |   |   |               OH
        |  CH2  |
        |  CH2  |
      H2C—N—————CH·CH(OH)·(Chinolin-Ring mit N)
```

Darst. Man verarbeitet die Rinde wie bei der Darstellung des Chinins (S. 515) und erhält dabei eine Verbindung von Cuprein mit Chinin („Homochinin", S. 529) aus der man das Cuprein auf Grund seiner Löslichkeit in Natronlauge abscheidet (P., C.; HE., *A.* **230**, 57). Zur völligen Befreiung von Chinin extrahiert man die alkal. Lösung wiederholt mit Äther oder Chloroform (GRIMAUX, ARNAUD, *Bl.* [3] **7**, 305). — Prismen mit 2 H_2O (aus Äther); wird erst bei 120—125° völlig wasserfrei (HE., *A.* **230**, 58). F (wasserfrei): 198° (HE., *A.* **230**, 58), 197° (HOOGEWERFF, *R.* **8**, 151). Brechung der Krystalle: KLEY, *R.* **22**, 377; *Fr.* **43**, 165. Schwer löslich in Äther, Chloroform (HE., *A.* **230**, 58), Schwefelkohlenstoff, Benzol und Petroläther (OUDEMANS, *R.* **8**, 150), leichter in Alkohol (HE., *A.* **230**, 58). $[\alpha]_D^{17}$: —175,5° (Alkohol; c = 1,2) (OU., *R.* **8**, 153). Das Absorptionsspektrum in Alkohol ist identisch mit dem des Chinins (DOBBIE, LAUDER, *Soc.* **83**, 624). Die Lösung in verd. Schwefelsäure fluoresciert nicht; sie gibt mit Ammoniak einen flockigen Niederschlag, der sich leicht in Natronlauge, schwerer in überschüssigem Ammoniak löst (HE., *A.* **230**, 59). — Bei mehrstündigem Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,125) im Rohr auf 140° entsteht Apochinin (S. 504) (HE., *A.* **230**, 65). Überschüssiges Methyljodid liefert mit Cuprein in Methanol beim Erwärmen unter Rückfluß Cuprein-Chld-jodmethylat, bei längerem Erhitzen im Rohr auf 80—100° Cuprein-bis-jodmethylat (HE., *A.* **266**, 242; vgl. *A.* **230**, 66); beim Erhitzen von Cuprein mit 6 Mol Methyljodid und 1 Mol Natriummethylat in Methanol im Rohr auf 60—100° entsteht als Hauptprodukt Chinin-bis-jodmethylat (HE., *A.* **266**, 244; vgl. G., A., *C. r.* **112**, 774; *Bl.* [3] 7, 304). In geringer Menge entsteht Chinin aus Cuprein beim Erhitzen mit je 1 Mol Methylchlorid und Natriummethylat im Rohr auf 100°, in etwas besserer Ausbeute beim Erhitzen mit je $1^1/_2$ Mol Methylnitrat und Natriummethylat im Rohr auf 100° (G., A., *C. r.* **112**, 774; **114**, 548; *Bl.* [3] 7, 306). Einw. von Acetanhydrid bei 85° führt zu O.O-Diacetyl-cuprein (HE., *A.* **230**, 63). — Die alkoh. Lösung färbt sich auf Zusatz von etwas Eisenchlorid dunkelrotbraun, auf Zusatz von Chlorwasser und überschüssigem Ammoniak dunkelgrün (HE., *A.* **230**, 58). — Nachweis auf Grund des Brechungsvermögens der Krystalle: KLEY. Nachweis in Chinin: DE KONINGH, *C.* **1897** I, 1252.

$NaC_{19}H_{21}O_2N_2 + 5H_2O$. Gibt bei 120° nur 4 H_2O ab (OUDEMANS, *R.* **9**, 174). — $NaC_{19}H_{21}O_2N_2 + 8H_2O$ (OU., *R.* **9**, 174). — $KC_{19}H_{21}O_2N_2 + 8H_2O$. Blättchen oder Nadeln. Gibt bei 115° 7 H_2O ab (OU., *R.* **9**, 173).

Cuprein bildet mit Säuren mehrere Reihen von Salzen; die in Substanz farblosen, neutralen Salze $C_{19}H_{22}O_2N_2 + HAc$ lösen sich in Wasser mit citronengelber Farbe, in Alkohol farblos; die wäßr. Lösungen der sauren Salze $C_{19}H_{22}O_2N_2 + 2HAc$ sind farblos (HESSE, *A.* **230**, 59; OUDEMANS, *R.* **8**, 152). — $C_{19}H_{22}O_2N_2 + HCl + H_2O$. Nadeln (HE., *A.* **230**, 60). Löst sich bei 16° in 54 Tln. Wasser; $[\alpha]_D^{17}$: —157° (Wasser; c = 0,6), —170° (Alkohol; c = 0,9) (OU.). — $C_{19}H_{22}O_2N_2 + 2HCl$. Prismen. Schwer löslich in Salzsäure (HE.). Löst sich bei 15° in 5,6 Tln., bei 16° in 6,1 Tln. Wasser (OU.). — $C_{19}H_{22}O_2N_2 + 2HCl + 2H_2O$. Krystalle. $[\alpha]_D^{17}$: —211° bezw. —191° (Wasser; c = 1,2 bezw. 17,3) (OU.). — $C_{19}H_{22}O_2N_2 + HBr + H_2O$. Nadeln. Löst sich bei 16° in 122 Tln. Wasser; $[\alpha]_D^{17}$: —146° (Wasser; c = 0,5), —139° (Alkohol; c = 1,4) (OU.). — $C_{19}H_{22}O_2N_2 + 2HBr$. Löst sich bei 16° in 12,5 Tln. Wasser; $[\alpha]_D^{17}$: —189° bezw. —177° (Wasser; c = 1,6 bezw. 7,0) (OU.). — $C_{19}H_{22}O_2N_2 + 2HBr + 2H_2O$ (OU.). — $C_{19}H_{22}O_2N_2 + HI$. Löst sich bei 16° in 107 Tln. Wasser; $[\alpha]_D^{17}$: —126° (Wasser; c = 0,8), —128° (Alkohol; c = 1) (OU.). — $C_{19}H_{22}O_2N_2 + 2HI + H_2O$. Orangegelbe Warzen. Löst sich bei 16° in 15 Tln. Wasser; $[\alpha]_D^{17}$: —151° (Wasser; c = 1,5) (OU.). — $C_{19}H_{22}O_2N_2 + 2HI + 2H_2O$. Orangefarbene Prismen (OU.). — $C_{19}H_{22}O_2N_2 + HClO_3$. Nadeln. Löst sich bei 14° in 48 Tln. Wasser; $[\alpha]_D^{17}$: —145° (Wasser; c = 1) (OU.). — $C_{19}H_{22}O_2N_2 + HClO_4 + 1^1/_2H_2O$. Krystalle (OU.). — $C_{19}H_{22}O_2N_2 + 2HClO_4 + 2H_2O$. Krystalle (OU.). — $2C_{19}H_{22}O_2N_2 + H_2SO_4$. Krystalle (aus Wasser) (HOWARD, CHICK, *C.* **1909** I, 1014). — $2C_{19}H_{22}O_2N_2 + H_2SO_4 + 6H_2O$. Nadeln (HE., *A.* **230**, 59). Löslichkeit in Wasser, bezogen auf wasserfreies Salz, bei 17°: 1:813, bei 100°: 1:209; sehr schwer löslich in Alkohol (OU.). — $C_{19}H_{22}O_2N_2 + H_2SO_4 + H_2O$. Prismen. Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser (HE.; HO., CH.). Triboluminescent (TSCHUGAJEW, *B.* **34**, 1823). — $C_{19}H_{22}O_2N_2 + H_2SO_4 + 2H_2O$. Krystalle. Löst sich bei 16° in 73 Tln. Wasser; $[\alpha]_D^{17}$: —202° bezw. —196° (Wasser; c = 0,9 bezw. 2,8) (OU.). — $C_{19}H_{22}O_2N_2 + 2H_2SO_4 + 3H_2O$. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol (OU.). Verwittert an der Luft (HO., CH.). — $C_{19}H_{22}O_2N_2 + HNO_3 + 2H_2O$. Nadeln. Löst sich bei 15° in 86 Tln. Wasser; $[\alpha]_D^{17}$: —138° (Wasser; c = 1,1) (OU.). — $C_{19}H_{22}O_2N_2 + 2HNO_3 + H_2O$. Krystalle. Löst sich bei 17° in ca. 12 Tln. Wasser; $[\alpha]_D^{17}$: —179° bezw. —189° (Wasser; c = 1,3 bezw. 6,6) (OU.). — $2C_{19}H_{22}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$. Gelb. Schwer löslich in kaltem Wasser (HE.). — $C_{19}H_{22}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$. Orangefarbene Nadeln. Sehr schwer löslich in heißem Wasser (HE.). — Formiat $C_{19}H_{22}O_2N_2 + CH_2O_2$. Nadeln. Löst sich bei 16° in 110 Tln. Wasser; $[\alpha]_D^{17}$: —164° (Wasser; c = 0,5) (OU.). — Acetat $C_{19}H_{22}O_2N_2 + C_2H_4O_2 + 2H_2O$. Nadeln. Löst sich bei 17° in 85 Tln., bei 100° in 17 Tln. Wasser (OU.). — Oxalat $2C_{19}H_{22}O_2N_2 + C_2H_2O_4 + 2H_2O$. Krystalle (aus Wasser). Löst sich bei 18° in 407 Tln. Wasser (OU.). — Tartrate: $2C_{19}H_{22}O_2N_2 + C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Nadeln (HE.). Löst sich bei 16° in 571 Tln. Wasser (OU.). — $C_{19}H_{22}O_2N_2 + 2C_4H_6O_6 + H_2O$. Krystalle; wird durch Wasser zersetzt (OU.).

Verbindung von Cuprein mit Hydrochinin $C_{39}H_{48}O_4N_4 + 2H_2O = C_{19}H_{22}O_2N_2 + C_{20}H_{26}O_2N_2 + 2H_2O$. Nadeln (aus Äther) (HESSE, *A.* **241**, 259).

[5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-carbinol, Chinin $C_{20}H_{24}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel[1]).

```
CH2:CH·HC—CH—CH2
        |   |    |          O·CH3
        |  CH2   |
        |   |    |
        |  CH2   |
        |   |    |
       H2C—N——CH·CH(OH)·<  N
                *   Chld *    Ch
```

Literatur: COMANDUCCI, Die Konstitution der Chinaalkaloide [Stuttgart 1911]; J. SCHMIDT in ABDERHALDENS Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. 1, Tl. 9 [Berlin-Wien 1920], S. 238 ff.; SEKA, ebendort, Abt. 1, Tl. 11, S. 322 [1927] und S. 1129 [1933]; WINTERSTEIN-TRIER, Die Alkaloide, 2. Aufl. [Berlin 1931], S. 399 ff.

Zur Stereochemie des Chinins vgl. die Angaben auf S. 505.

Geschichtliches.

PELLETIER, CAVENTOU (*A. ch.* [2] **15** [1820], 348, 358) isolierten als erste aus der Rinde von Cinchona cordifolia und Cinchona oblongifolia eine basische Verbindung, die sie Chinin nannten und der sie die therapeutische Wirkung der Chinarinde zuschrieben. Ihre empirische Zusammensetzung wurde von LIEBIG (*Ann. Phys.* **21** [1831], 26; *A.* **26**, 50) und REGNAULT (*A. ch.* [2] **68**, 116; *A.* **26**, 12) ermittelt und durch STRECKER (*A.* **91**, 158) und SKRAUP (*A.* **199**, 348) endgültig bestätigt. Zur Konstitutions-Aufklärung trugen hauptsächlich die Arbeiten von SKRAUP (*M.* **21**, 880), KOENIGS (*A.* **347**, 143) und RABE (*A.* **364**, 330; **365**, 355, 358) bei.

Vorkommen, Bildung und Darstellung.

Chinin findet sich in Begleitung anderer Chinaalkaloide, häufig als Hauptalkaloid, in Form schwer löslicher Salze in der Rinde der meisten Cinchona-Arten; zu den wichtigsten Chinin bezw. pharmazeutische Chinarinde liefernden Cinchona-Arten gehören Cinchona

[1]) Vgl. hierzu S. 404 Anm. 1.

Ledgeriana, C. officinalis Hook, C. Calisaya, C. lancifolia und C. succirubra (vgl. REICHARDT, Über die chemischen Bestandteile der Chinarinden [Braunschweig 1855], S. 116; DE VRIJ, *Pharm. J.* [2] **5**, 597; **6**, 17; [3] **4**, 121, 181, 869; JOBST, BUCHNERS *Neues Repert. f. Pharmacie* **21** [1872], 323; *B.* **6**, 1130; HOWARD, *Pharm. J.* [3] **5**, 1005; PAUL, *Pharm. J.* [3] **6**, 321; **13**, 897; FLÜCKIGER, Pharmakognosie des Pflanzenreiches, 3. Aufl. [Berlin 1891], S. 567; TSCHIRCH, Handbuch der Pharmakognosie, Bd. III [Leipzig 1923], S. 534, 543; WEHMER, Die Pflanzenstoffe, 2. Aufl. [Jena 1931], S. 1151 ff.). Gute Handelsrinden enthalten durchschnittlich 5—6% Chinin; der Chiningehalt kann in Kultur-Chinarinden bis zu 14% ansteigen (TSCHIRCH, S. 525, 543). Chinin ist in überwiegender Menge in der äußeren Parenchymschicht der Rinde lokalisiert (CARLES, *Bl.* [2] **19**, 51; *J.* **1873**, 786, 854). Über Verteilung der Chinaalkaloide in der Rinde verschiedener Teile der Cinchonapflanzen vgl. How., *Pharm. J.* [3] **8**, 1; CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, 2. Aufl., Bd. III [Jena 1921], S. 309; TSCHIRCH, S. 532. Zum Vorkommen der Chinaalkaloide in verschiedenen Organen der Cinchonen vgl. SCHAER, *Ar.* **235**, 647; FLÜCKIGER, S. 568; CZAPEK, S. 311; TSCHIRCH, S. 531. — Chinin findet sich ferner in China cuprea, der Rinde von Remijia pedunculata (?), begleitet von Cuprein und anderen Alkaloiden (HESSE, *B.* **4**, 820; *A.* **225**, 95, 98; **230**, 56; *Ar.* **240**, 652; vgl. PAUL, COWNLEY, *Pharm. J.* [3] **12**, 497; **15**, 222; WHIFFEN, *Pharm. J.* [3] **12**, 497; How., HODGKIN, *Pharm. J.* [3] **12**, 528; *Soc.* **41**, 66) und in der Rinde von Remijia bicolorata (HODGKIN, *Pharm. J.* [3] **15**, 218).

Chinin entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von 1 Mol Cuprein mit 1 Mol Natriummethylat und 1 Mol Methylchlorid im Rohr auf 100°, in etwas besserer Ausbeute beim Erhitzen von 1 Mol Cuprein mit $1^1/_2$ Mol Natriummethylat und $1^1/_2$ Mol Methylnitrat im Rohr auf 100° (GRIMAUX, ARNAUD, *C. r.* **112**, 774; **114**, 548; *Bl.* [3] **7**, 306; vgl. a. Soc. St. Denis, D.R.P. 64832; *Frdl.* **3**, 976.

Darst. Man mischt die gemahlene Rinde mit ca. $^1/_4$ ihres Gewichtes an gelöschtem Kalk, feuchtet mit 5%iger Natronlauge an, läßt 18—24 Stunden quellen, extrahiert dann bei 60—65° mit Benzol und zieht die ca. 60° warmen Extrakte mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure aus; die schwefelsauren Auszüge erhitzt man zum Sieden und versetzt mit warmer 10%iger Natronlauge bis zu sehr schwach saurer Reaktion gegen Lackmus, worauf das rohe Chininsulfat auskrystallisiert; bei Verarbeitung gehaltreicher Ledgeriana-Rinden stellt man das saure Chininsulfat dar, indem man die schwefelsauren Auszüge kalt mit fester krystallisierter Soda auf schwach saure Reaktion gegen Kongorot neutralisiert, krystallisiert das ausgeschiedene Salz aus 60° warmem Wasser um und verwandelt es in das gewöhnliche Sulfat durch Neutralisieren bei Siedehitze mit Natronlauge gegen Lackmus; das rohe Chininsulfat reinigt man durch Umkrystallisieren aus siedendem Wasser unter Zusatz von Entfärbungskohle und von verd. Schwefelsäure bis zu schwach saurer Reaktion gegen Lackmus (EMDE in ULLMANNS Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., Bd. III [Berlin-Wien 1929], S. 186; vgl. a. SCHWYZER, Die Fabrikation der Alkaloide [Berlin 1927], S. 2, 6). Zur Darstellung des freien Chinins löst man das Chininsulfat in Wasser und fällt die Base mit Ammoniak aus (VOGTHERR in ULLMANNS Enzyklopädie, Bd. I [Berlin-Wien 1928], S. 218). — Reinigung von Chinin durch Überführung in das Salz $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 3H_2SO_4 + 2HI + 4I + 6H_2O$ (Herapathit; S. 522) und Zerlegen des letzteren mit Schwefelwasserstoff: DE VRIJ, ALLUARD, *C. r.* **59**, 20; *J.* **1864**, 445; LENZ, *Fr.* **27**, 557. — Zur Trennung des Chinins von anderen Chinaalkaloiden vgl. die Angaben auf S. 520.

Physikalische Eigenschaften.

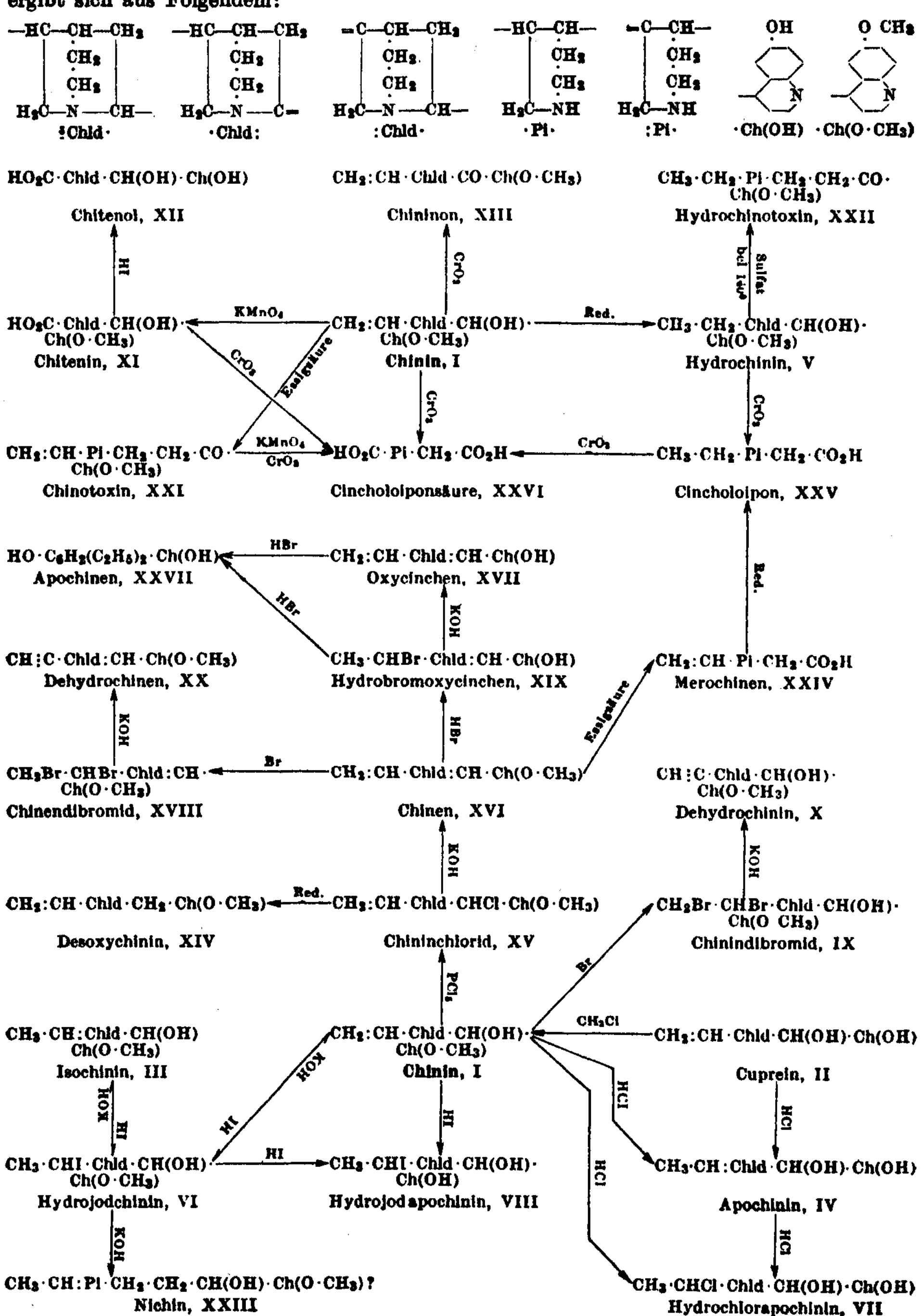
Chinin wird aus der wäßr. Lösung seiner Salze durch Ammoniak wasserfrei und amorph gefällt, wandelt sich aber bald unter Wasseraufnahme in das krystallinische Hydrat $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 3H_2O$ um (HESSE, *A.* **135**, 326). Dieses Hydrat verwittert an der Luft bei 20° unter Abgabe von $1H_2O$; beim Aufbewahren über konz. Schwefelsäure oder Erhitzen auf 100° gibt es alles Krystallwasser ab (HE., *Pharm. J.* [3] **16**, 937; *J.* **1886**, 173; vgl. a. HE., *A.* **182**, 132 Anm.). Über andere Hydrate des Chinins vgl. HANAMANN, *J.* **1863**, 442; OUDEMANS, *B.* **6**, 1165; FLÜCKIGER, *Pharm. J.* [3] **16**, 897; *J.* **1886**, 1731; HE., *Pharm. J.* [3] **16**, 937; *J.* **1886**, 1732. Erwärmt man die Lösung des Trihydrats in verd. Alkohol längere Zeit auf 30° (HE., *A.* **176**, 207) oder fällt man die warme Lösung eines Chininsalzes mit Soda oder Natriumdicarbonat (HE., *B.* **10**, 2153), so scheidet sich die wasserfreie Base in Nadeln ab. Krystallverbindungen des Chinins mit Benzol s. S. 524. Das Chinintrihydrat schmilzt bei 57° (korr.), das entwässerte Chinin bei 176,8° (korr.) (HE., *A.* **135**, 327), das direkt wasserfrei aus Alkohol krystallisierte bei 174,4—175° (HE., *A.* **258**, 135), das aus Benzol krystallisierte bei 172,8° (korr.) (LENZ, *Fr.* **27**, 559). Chinin sublimiert leicht im Hochvakuum bei 170—180° (KRAFFT, WEILANDT, *B.* **29**, 2241). Geschwindigkeit der Sublimation im Vakuum: KEMPF, *J. pr.* [2] **78**, 251, 259. Verbrennungswärme von wasserfreiem Chinin bei konstantem Vol.:

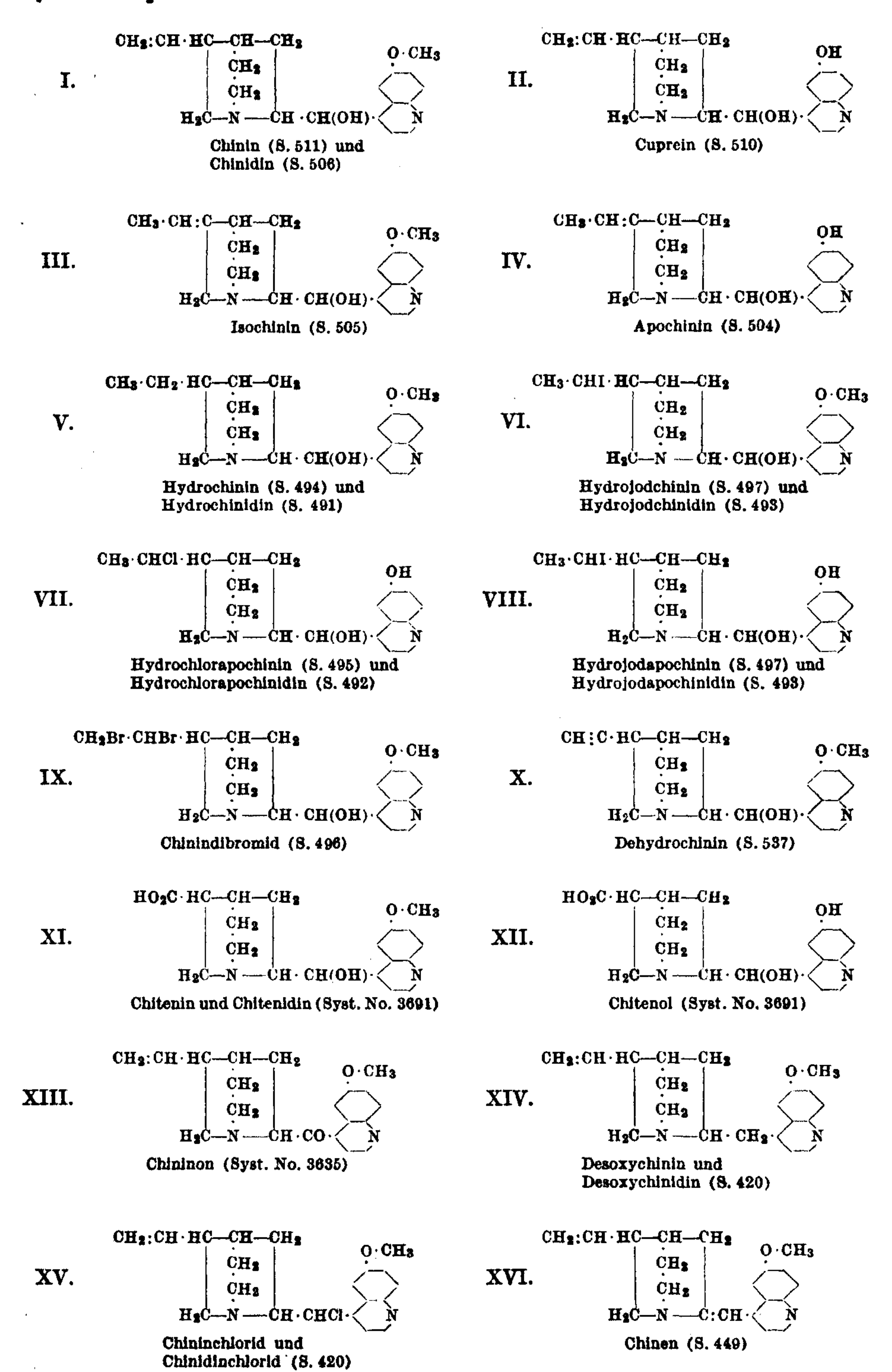
2661,3 kcal/Mol (BERTHELOT, GAUDECHON, *C. r.* **136**, 129; *A. ch.* [7] **29**, 445). Brechung der Krystalle des Trihydrats: KLEY, *R.* **22**, 376; *Fr.* **43**, 164. Chinin ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 61). 1 Tl. wasserfreies Chinin löst sich bei 15° in 1960 Tln. Wasser (HE., *A.* **176**, 207), in 2024 Tln. Wasser (REGNAULD, *Pharm. J.* [3] **5**, 603; *J.* **1875**, 769); bei 18—20° in 1976 Tln. Wasser (BECKURTS, MÜLLER, *C.* **1903** I, 1142); bei 100° in 760 Tln. Wasser (RE.), in 902,5 Tln. Wasser (SESTINI, *Fr.* **6**, 360). 1 Tl. Chinintrihydrat löst sich bei 15° in 1670 Tln. Wasser (HE., *A.* **176**, 205), bei 20° in 1428 Tln. Wasser (SESTINI). 1 Tl. wasserfreies Chinin löst sich bei 15° in 1,133 Tln. absol. Alkohol (RE.). 100 cm^3 einer gesättigten Lösung in Amylalkohol enthalten 27,8 g (MATOLCSY, *C.* **1906** II, 172). 100 cm^3 einer gesättigten Lösung in Äther enthalten 2,1 g Chinin (MA., *C.* **1906** II, 172); 1 Tl. wasserfreies Chinin löst sich bei 15° in 22,6 Tln. Äther (RE.); bei 18—20° in 35 Tln. Äther (D^{17}: 0,718) (HILLE, *Ar.* **241**, 59), in 114 Tln. Äther (D: 0,720) (BE., MÜ.). Beim Lösen von frisch gefälltem Chinin in Äther oder längerem Erwärmen von Chinin mit Äther entstehen leicht übersättigte Lösungen (HI.). 1 Tl. Chinin löst sich in 19,8 Tln. mit Wasser gesättigtem Äther (HI.); 1 Tl. wasserfreies Chinin löst sich bei 18—20° in 36 Tln. mit Wasser gesättigtem Äther (BE., MÜ.). 1 Tl. wasserfreies Chinin löst sich bei 18—20° in 1177 Tln. mit Äther gesättigtem Wasser (BE., MÜ.). 1 Tl. wasserfreies Chinin löst sich in 10 Tln. 4%igen Alkohol enthaltendem Äther (D^{15}: 0,726) (HI.). Eine übersättigte Lösung von frisch gefälltem Chinin in 4% Alkohol enthaltendem Äther bildet eine dicke Flüssigkeit, die erst bei 90—100° einen Teil des Äthers abgibt unter Bildung einer gelatinösen Masse und erst bei 100—110° den Rest des Äthers verliert (HI.; vgl. DEMEYER, *J.* **1863**, 442; HE., *B.* **10**, 2153). 1 Tl. wasserfreies Chinin löst sich bei 15° in 1,926 Tln. Chloroform (RE.); 100 Tle. Chloroform lösen 57,5 Tle. Chinin (PETTENKOFER, *J.* **1858**, 363). 1 Tl. wasserfreies Chinin löst sich bei 18—22° in 189 Tln. Tetrachlorkohlenstoff, in 40 Tln. Essigester (BE., MÜ.). 1 Tl. Chinin löst sich bei 15° in 200 Tln. Benzol, bei Siedehitze in 30 Tln. Benzol (OU., *J.* **1874**, 867); 1 Tl. wasserfreies Chinin löst sich bei 18—22° in 59 Tln. Benzol (BE., MÜ.). 1 Tl. löst sich bei 15° in 909 Tln. und bei 138° in 155 Tln. Xylol (SWAVING, *R.* **4**, 186). 1 Tl. wasserfreies Chinin löst sich bei 18—22° in 4729 Tln. Petroläther (Kp: 59—64°) (BE., MÜ.). Chinin löst sich in flüssigem Schwefeldioxyd mit dunkler Farbe (SHERRY, *C.* **1908** I, 200). Hydratationswärme: BERTHELOT, GAUDECHON, *C. r.* **136**, 129; *A. ch.* [7] **29**, 446.

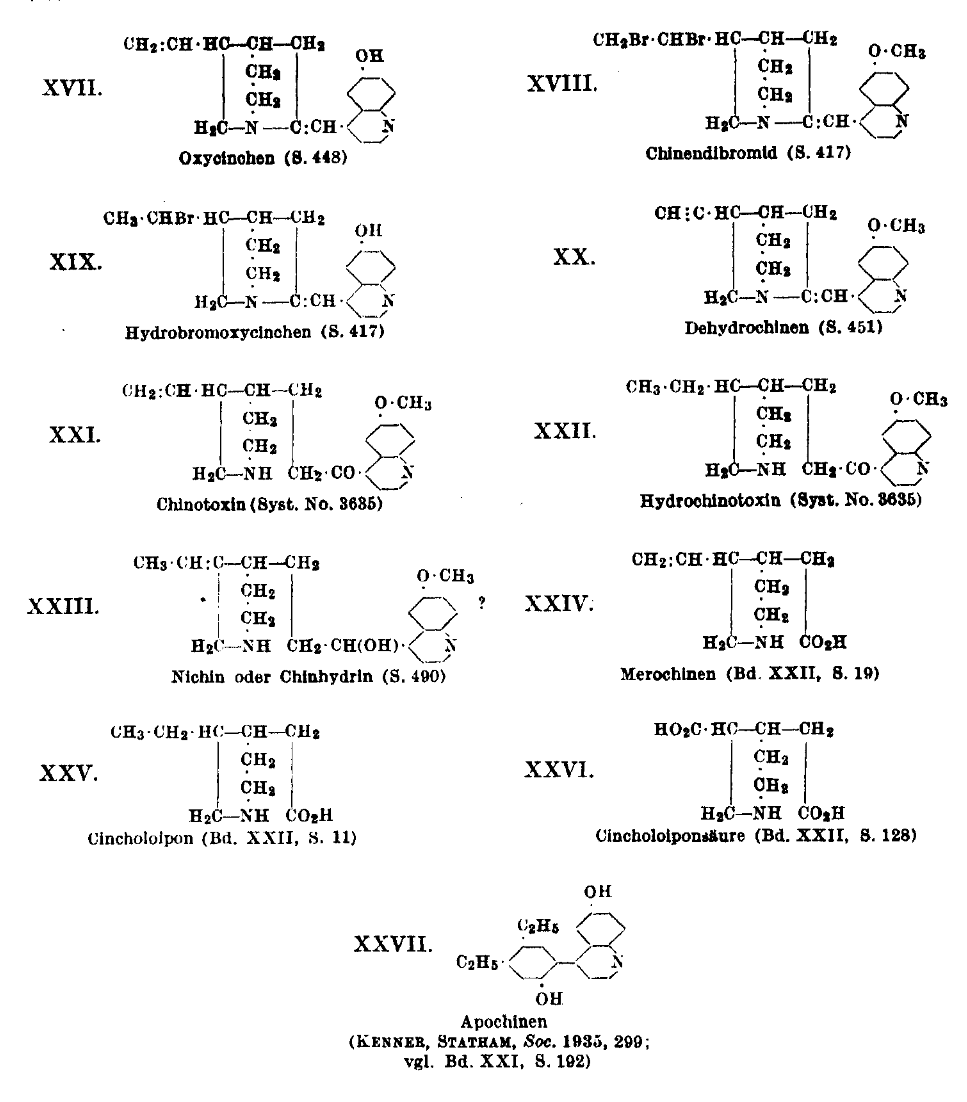
$[\alpha]_D^{17}$: —167,5° (wasserfreies Chinin in absol. Alkohol; c = 1,6), —161,6° (wasserfreies Chinin in absol. Alkohol; c = 5) (OUDEMANS, *A.* **182**, 44, 45). Drehungsvermögen in absol. Alkohol bei verschiedenen Temperaturen: OU., *A.* **182**, 45. $[\alpha]_D^{15}$: —169,3° (wasserfreies Chinin in 97 vol.-%igem Alkohol; c = 2), —144,5° (Chinintrihydrat in 97 vol.-%igem Alkohol; c = 1), —141,2° (Chinintrihydrat in 97 vol.-%igem Alkohol; c = 6) (HESSE, *A.* **176**, 206, 208). Drehungsvermögen in Gemischen von Alkohol + Wasser: OU., *A.* **182**, 47. $[\alpha]_D^{16}$: —116° (wasserfreies Chinin in Chloroform; c = 2) (HE., *A.* **176**, 208); $[\alpha]_D^{17}$: —117° (wasserfreies Chinin in Chloroform; c = 1,5) (OU., *A.* **182**, 44), —164,4° (wasserfreies Chinin in einem Gemisch von 2 Vol. Chloroform + 1 Vol. 97 vol.-%igem Alkohol; c = 0,7 bis 2,3) (LENZ, *Fr.* **27**, 561); $[\alpha]_D^{15}$: —141,0° (Trihydrat in einem Gemisch von 2 Vol. Chloroform + 1 Vol. 97 vol.-%igem Alkohol; c = 2) (HE., *A.* **176**, 206); $[\alpha]_D^{17}$: —208° (flüssiges Schwefeldioxyd; c = 3,6) (SHERRY, *C.* **1908** I, 200); $[\alpha]_D^{17}$: —200,2° (1 Mol wasserfreies Chinin + 1 Mol HCl in Wasser; c = 1,6) (OU., *R.* **1**, 26), —279,2° (1 Mol wasserfreies Chinin + 2 Mol HCl in Wasser; c = 1,6), —278,5° (1 Mol wasserfreies Chinin + 3 Mol HCl in Wasser; c = 1,6) (OU., *A.* **182**, 52; *R.* **1**, 26); $[\alpha]_D^{15}$: —238,1° (1 Mol Chinintrihydrat + 3 Mol HCl in Wasser; c = 1), —234,5° (1 Mol Hydrat + 3 Mol HCl in Wasser; c = 3) (HE., *A.* **182**, 137); $[\alpha]_D^{17}$: —278,2° (1 Mol wasserfreies Chinin + 1 Mol H_2SO_4 in Wasser; c = 1,6), —278,8° (1 Mol wasserfreies Chinin + 1½ Mol H_2SO_4 in Wasser; c = 1,6), —277,5° (1 Mol wasserfreies Chinin + 2 Mol H_2SO_4 in Wasser; c = 1,6) (OU., *A.* **182**, 53; *R.* **1**, 26); $[\alpha]_D^{15}$: —237,3° (1 Mol Chininhydrat + 3 Mol H_2SO_4 in Wasser; c = 3) (HE., *A.* **182**, 135). Drehungsvermögen in verschiedenen anderen Säuren: OU., *A.* **182**, 53; *R.* **1**, 26. Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: DOBBIE, LAUDER, *Soc.* **83**, 624. Die Lösungen von Chinin in verd. Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Weinsäure usw. fluorescieren blau; durch Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Ferrocyanwasserstoffsäure und Hyposulfite wird die Fluorescenz herabgesetzt bezw. aufgehoben (STOKES, *Soc.* **22**, 175; *J.* **1869**, 171; vgl. a. HE., *A.* **182**, 136 Anm.); zur Einw. des Zusatzes von Salzen und anderen Verbindungen auf die Fluorescenz von saurem schwefelsauren Chinin vgl. PINNOW, *J. pr.* [2] **66**, 300. Elektrolytische Dissoziationskonstante der 1. Stufe bei 18° k_1: $1,7 \times 10^{-6}$ (berechnet aus der Leitfähigkeit von Chinin in Wasser) (MAUZ, Dissert. [Tübingen 1904], S. 119), bei 15° k_1: $2,16 \times 10^{-7}$ (berechnet aus dem durch Initialfällung mit Borax ermittelten Hydrolysengrad des Mono-hydrochlorids), der 2. Stufe bei 15° k_2: $3,3 \times 10^{-10}$ (ermittelt aus dem durch Farbveränderung von Methylorange gemessenen Hydrolysengrad des Bis-hydrochlorids (VELEY, *Soc.* **93**, 2116; **95**, 764, 766). Wärmetönung bei der Neutralisation des Chinins mit Säuren: BERTHELOT, GAUDECHON, *C. r.* **136**, 131; *A. ch.* [7] **29**, 452.

Tabellarische Übersicht über die Umwandlungen des Chinins.

Vorbemerkung. Die Zahlen hinter den Namen weisen auf die entsprechenden Strukturformeln auf S. 515—516 hin. Die Bedeutung der Abkürzungen in den Formeln der Tabelle ergibt sich aus Folgendem:




I.
Chinin (S. 511) und Chinidin (S. 506)
II.
Cuprein (S. 510)
III.
Isochinin (S. 505)
IV.
Apochinin (S. 504)
V.
Hydrochinin (S. 494) und Hydrochinidin (S. 491)
VI.
Hydrojodchinin (S. 497) und Hydrojodchinidin (S. 493)
VII.
Hydrochlorapochinin (S. 495) und Hydrochlorapochinidin (S. 492)
VIII.
Hydrojodapochinin (S. 497) und Hydrojodapochinidin (S. 493)
IX.
Chinindibromid (S. 496)
X.
Dehydrochinin (S. 537)
XI.
Chitenin und Chitenidin (Syst. No. 3691)
XII.
Chitenol (Syst. No. 3691)
XIII.
Chininon (Syst. No. 3635)
XIV.
Desoxychinin und Desoxychinidin (S. 420)
XV.
Chininchlorid und Chinidinchlorid (S. 420)
XVI.
Chinen (S. 449)



XVII. Oxycinchen (S. 448)
XVIII. Chinendibromid (S. 417)
XIX. Hydrobromoxycinchen (S. 417)
XX. Dehydrochinen (S. 451)
XXI. Chinotoxin (Syst. No. 3635)
XXII. Hydrochinotoxin (Syst. No. 3635)
XXIII. Nichin oder Chinhydrin (S. 490)
XXIV. Merochinen (Bd. XXII, S. 19)
XXV. Cincholoipon (Bd. XXII, S. 11)
XXVI. Cincholoiponsäure (Bd. XXII, S. 128)
XXVII. Apochinen (KENNER, STATHAM, *Soc.* 1935, 299; vgl. Bd. XXI, S. 192)

Chemisches Verhalten.

Chininsalz-Lösungen zersetzen sich beim Aufbewahren im Sonnenlicht unter Rotbraunfärbung (PASTEUR, *C. r.* **37**, 114; *J.* **1853**, 475; vgl. a. HESSE, *A.* **166**, 275). Bei der Einw. des elektrischen Stroms in wäßriger schwefelsaurer Lösung auf Chinin entsteht eine braune Lösung, die beim Eindunsten zur Trockne eine grüne harzige Masse liefert (POMMEREHNE, *Ar.* **235**, 368). Erhitzen von Chinin mit Glycerin auf 210° (HE., *A.* **166**, 277), von saurem Chininsulfat ($C_{20}H_{24}O_2N_2+H_2SO_4$) auf 130—135° (PA., *C. r.* **37**, 111; *J.* **1853**, 473; HE., *A.* **178**, 245) oder Kochen von Chinin mit verd. Essigsäure (v. MILLER, ROHDE, FUSSENEGGER, *B.* **33**, 3228) bewirkt Umlagerung in Chinotoxin (Formel I; Syst. No. 3635). — Zur Oxydation von Chinin durch Kochen des Sulfats mit Bleidioxyd unter Zusatz von verd. Schwefelsäure (Bildung von sog. Chinetin) vgl. MARCHAND, *Berzelius' Jahresber.* **25**, 509. Bei der Oxydation von Chinin mit siedender alkalischer Kaliumpermanganat-Lösung erhält man Ammoniak, Kohlensäure, Oxalsäure und Pyridin-α.β.γ-tricarbonsäure (Bd. XXII, S. 182) (HOOGEWERFF, VAN DORP, *B.* **12**, 158; *A.* **204**, 88, 94; vgl. RAMSAY, DOBBIE, *B.*

I. $CH_2{:}CH\cdot HC—CH—CH_2$ | CH_2 | CH_2 | $H_2C—NH$ $CH_2\cdot CO\cdot$ (Chinolinrest mit $O\cdot CH_3$)

11, 325; *Soc.* **35**, 189); bei dieser Oxydation gehen 42—44% des Chinin-Stickstoffs in Ammoniak, 24—26% des Kohlenstoffs in Oxalsäure und 34—36% des Kohlenstoffs in Kohlendioxyd über (Hoo., v. D., *A.* **204**, 90). Läßt man Kaliumpermanganat auf Chinin in anfänglich schwefelsaurer, schließlich neutraler Lösung bei 0° einwirken, so entstehen Ameisensäure und Chitenin (Formel II; Syst. No. 3691) (SKRAUP, *B.* **12**, 1104; *A.* **199**, 348; vgl. KERNER, *Z.* **1869**, 594). Als Produkte der Oxydation von Chinin mit Chromschwefelsäure wurden isoliert: Chininon (Formel III; Syst. No. 3635) (RABE, KULIGA, *A.* **364**, 345), Chininsäure (Bd. XXII, S. 234) (SKRAUP, *M.* **2**, 589, 592), Pyridin-α.β.γ-tricarbonsäure (Bd. XXII, S. 182), d-β-Cincholoiponsäure (Bd. XXII, S. 128) (SK., *M.* **10**, 40, 48), Ameisensäure und Kohlendioxyd (SK., *M.* **2**, 591); behandelt man die von Chininsäure befreite schwefelsaure Mutterlauge mit Bromwasser, so erhält man bromwasserstoffsaures Brommerochinen (Formel IV; Syst. No. 4272) (COMSTOCK, KOENIGS, *B.* **17**, 1994; vgl. KOE., *B.* **28**, 1988; *A.* **347**, 198, 218). Zur Kinetik der photochemischen Oxydation von Chinin-Chromschwefelsäure-Gemischen vgl. GOLDBERG, *Ph. Ch.* **41**, 1; *C.* **1906** I, 1693; LUTHER, FORBES, *Am. Soc.* **31**, 770. Beim Kochen von Chinin mit Salpetersäure entsteht Pyridin-β.γ-dicarbonsäure (Cinchomeronsäure) (Bd. XXII, S. 155) (WEIDEL, v. SCHMIDT, *B.* **12**, 1147; TERNÁJGÓ, *M.* **21**, 448; KIRPAL, *M.* **23**, 248). Reduzierende Wirkung von Chinin auf Metallsalze: REICHARD, *C.* **1905** I, 1438; SIMMER, *Ar.* **244**, 681. — Elektrolytische Reduktion von Chinin: TAFEL, NAUMANN, *B.* **34**, 3299. Reduktion mit Zink + Schwefelsäure: SCHÜTZENBERGER, *A.* **108**, 347; mit Natrium + Äthylalkohol: LIPPMANN, FLEISSNER, *M.* **16**, 630; mit Natrium + Amylalkohol: KONEK v. NORWALL, *B.* **29**, 803; vgl. JACOBS, HEIDELBERGER, *Am. Soc.* **44** [1922], 1083. Beim Behandeln von Chinin mit Brom in Essigsäure + Bromwasserstoffsäure (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] **63**, 321; **69**, 209; vgl. COLSON, *C. r.* **108**, 678) oder von salzsaurem Chinin mit Brom in Chloroform + Alkohol (COM., KOE., *B.* **25**, 1550) entsteht Chinindibromid (S. 496). Zur Einw. von Brom in Äther + Schwefelkohlenstoff vgl. a. BURACZEWSKI, DZIURZYŃSKI, *C.* **1909** II, 2083. Chinin verbindet sich mit Jod zu den Verbindungen $4C_{20}H_{24}O_2N_2 + 5I$ und $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + 3I$ (S. 521); beim Behandeln von saurem schwefelsaurem Chinin mit Jod-Kaliumjodid-Lösung entsteht das Salz $C_{20}H_{24}O_2N_2 + HI + I$ (BAUER, *Ar.* **205**, 293, 295, 297). Bei Zusatz von salzsaurer Chlorjod-Lösung zu der verdünnten wäßrigen Lösung von Chinin-hydrochlorid wird Chininchlorojodid (S. 497) gebildet (ERBEN, *B.* **62** [1929], 2393; vgl. OSTERMAYER, D. R. P. 126796; *C.* **1902** I, 80; *Frdl.* **6**, 1136). Die Einw. von starker Salzsäure bei Zimmertemperatur oder mäßigem Erhitzen führt zu einem Gemisch zweier stereoisomerer Formen des Hydrochlorchinins (S. 496) (COM., KOE., *B.* **20**, 2517; HE., *A.* **276**, 125; vgl. GOODSON, *Soc.* **1935**, 1095); Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,125) im Rohr auf 140—150° bewirkt Abspaltung von Methylchlorid und Bildung von Hydrochlorapochinin (S. 495) (HE., *A.* **205**, 341; LI., FL., *M.* **16**, 36; *B.* **28**, 1971; vgl. ZORN, *J. pr.* [2] **4**, 44; **8**, 284) und Apochinin (S. 504) (HE., *A.* **205**, 323; *B.* **28**, 1301). Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure führt zu Hydrobromapochinin (JULIUS, *M.* **6**, 751). Als Einwirkungsprodukte von Jodwasserstoffsäure wurden erhalten: Hydrojodchinin (wahrscheinlich Gemisch von zwei diastereoisomeren Formen) (LI., FL., *M.* **12**, 328; **13**, 436; SK., *M.* **12**, 431; SCHUBERT, SK., *M.* **12**, 678; vgl. ROSENMUND, KITTLER, *Ar.* **262** [1924], 18; GOODSON, *Soc.* **1935**, 1094), Hydrojodapochinin (SCHU., SK., *M.* **12**, 684) und Apochinin (LI., FL., *M.* **16**, 39). — Beim Lösen von Chininhydrat in Salpeterschwefelsäure entsteht der Salpetersäureester des Nitrooxydihydrochinins (Formel V; Syst. No. 3553) (RENNIE, *Soc.* **39**, 470; vgl. Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 283537; *C.* **1915** I, 1031; *Frdl.* **12**, 752). Die Einw. von konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure bei Zimmertemperatur führt vorwiegend zu Oxydihydrochininschwefelsäure (Formel VI; Syst. No. 3553) (SCHÜTZENBERGER, *A.* **108**, 353; HE., *A.* **267**, 140; Chininfabr. ZI. & Co., D. R. P. 152174; *C.* **1904** II, 166; *Frdl.* **7**, 698; vgl. GIEMSA, OESTERLIN, *B.* **64** [1931], 58, 60); behandelt man „Chinintetrasulfat" ($C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2H_2SO_4$) mit Essigsäureanhydrid bei Zimmertemperatur, so erhält man Chininschwefelsäure (Formel VII) (HE., *A.*

II. $HO_2C\cdot HC—CH—CH_2$ | CH_2 | CH_2 | $H_2C—N—CH\cdot CH(OH)\cdot$[Chinolyl mit $O\cdot CH_3$]

III. $CH_2{:}CH\cdot HC—CH—CH_2$ | CH_2 | CH_2 | $H_2C—N—CH\cdot CO\cdot$[Chinolyl mit $O\cdot CH_3$]

IV. $CH_2Br\cdot HC—O—CO$ | $HC—CH—CH_2$ | CH_2 | CH_2 | $H_2C—NH$

V. $CH_3\cdot CH(O\cdot NO_2)\cdot HC—CH—CH_2$ | CH_2 | CH_2 | $H_2C—N—CH\cdot CH(OH)\cdot C_9H_4(NO_2)(O\cdot CH_3)N$

VI. $CH_3\cdot CH(O\cdot SO_3H)\cdot HC—CH—CH_2$ | CH_2 | CH_2 | $H_2C—N—CH\cdot CH(OH)\cdot$[Chinolyl mit $O\cdot CH_3$]

VII. $CH_2{:}CH\cdot HC—CH—CH_2$ | CH_2 | CH_2 | $H_2C—N—CH\cdot CH(O\cdot SO_3H)\cdot$[Chinolyl mit $O\cdot CH_3$]

267, 141; vgl. GIE., OE., *B.* 64, 58, 59). Bei längerem Aufbewahren von Chinin mit bei 0° gesättigter schwefliger Säure bildet sich eine Verbindung $C_{20}H_{26}O_7N_2S_2$ (S. 529) (KOE., SCHÖNEWALD, *B.* 35, 2991). Erhitzt man wasserfreies Chinin mit Schwefel auf 142—145°, so erhält man die Verbindung $C_{20}H_{24}ON_2S$ (S. 529) (VALENTINER & SCHWARZ, D. R. P. 214559; *C.* 1909 II, 1510; *Frdl.* 9, 1022). Beim Erhitzen von wasserfreiem Chinin mit Phosphorpentasulfid in Chloroform im Wasserbad wird Thiochinin $(C_{20}H_{23}ON_2)_2S$ (S. 536) gebildet (COMANDUCCI, PESCITELLI, *G.* 36 II, 784). Erhitzen von getrocknetem salzsaurem Chinin mit Phosphorpentachlorid in Chloroform führt zu Chininchlorid (S. 420) (COM., KOE., *B.* 17, 1988). Beim Erhitzen von Chinin mit Phosphoroxychlorid in Benzol erhält man den neutralen Phosphorsäureester des Chinins $(C_{20}H_{23}O_2N_2)_3PO$ (S. 523) (Chininfabr. ZI. & Co., D. R. P. 115920; *C.* 1900 II, 1189; *Frdl.* 6, 1136). — Beim Erhitzen von Chininsulfat mit konz. Kalilauge in überhitztem Wasserdampf auf 210—220° entsteht neben anderen Produkten 6-Methoxy-lepidin (Bd. XXI, S. 109) (KOE., *B.* 23, 2673; vgl. KRAKAU, *B.* 18, 1935). Beim Destillieren von Chinin mit Kaliumhydroxyd entsteht neben Ameisensäure (WERTHEIM, *J.* 1849, 370) 6-Methoxy-chinolin (Bd. XXI, S. 85) (BUTLEROW, WYSCHNEGRADSKI, Ж. 10, 246; 11, 321; *B.* 11, 1254; 12, 2094; vgl. SK., *M.* 4, 699).

Chinin liefert mit Äthyljodid beim Stehenlassen in Alkohol oder Äther (STRECKER, *A.* 91, 163; HOWARD, *Soc.* 26, 1180) oder beim Erhitzen in Alkohol im Rohr auf 100° (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] 3, 146) Chinin-Chld-jodäthylat (S. 534). Erhitzt man Chinin-monohydrojodid mit Äthyljodid im Rohr auf 100°, so entsteht Chinin-Ch-jodäthylat (S. 535) (SKRAUP, KONEK v. NORWALL, *M.* 15, 47). Erhitzen von Chinin mit überschüssigem Äthyljodid in Gegenwart von alkoh. Kalilauge im Rohr auf 100° führt zu Chinin-bis-jodäthylat (SK., *M.* 2, 610). Beim Behandeln von Chininsulfat in wäßr. Lösung mit Phenol erhält man eine Verbindung $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2SO_4 + C_6H_6O + H_2O$ (S. 524) (JOBST, HESSE, *A.* 180, 248, 250; vgl. J., *J.* 1875, 769). Chinin gibt mit Chloral in Chloroform eine Verbindung $C_{20}H_{24}O_2N_2 + CCl_3 \cdot CHO$ (S. 525) (MAZZARA, *G.* 13, 270). Beim Behandeln von Chinin mit Essigsäureanhydrid bei 60—80° (HE., *A.* 205, 316, 317; vgl. BECKETT, WRIGHT, *Soc.* 29, 657) oder mit Phenylacetat oder [4-Nitro-phenyl]-acetat bei 120—130° (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 128116; *C.* 1902 I, 548; *Frdl.* 6, 1131) entsteht O-Acetyl-chinin. Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 100° (SCHÜTZENBERGER, *A.* 108, 352; WUNSCH, *A. ch.* [7] 7, 126) oder mit Benzoesäure-phenylester auf 130—140° (Chininfabr. ZI. & Co., D. R. P. 128116; *C.* 1902 I, 548; *Frdl.* 6, 1131) führt zu O-Benzoyl-chinin. Bei der Einw. von Äthyl-phenyl-carbonat auf Chinin bei 110—120° (Chininfabr. ZI. & Co., D. R. P. 128116), von Chlorameisensäureäthylester auf Chinin in Benzol oder in alkoh. Natronlauge bei Zimmertemperatur (Chininfabr. ZI. & Co., D. R. P. 91370; *Frdl.* 4, 1242; vgl. NOORDEN, *C.* 1897 I, 182) oder auf Chininsalze in Benzol bezw. Pyridin + Benzol bei Siedehitze (Chininfabr. ZI. & Co., D. R. P. 118352, 123748; *C.* 1901 I, 652; II, 796; *Frdl.* 6, 1126, 1127) erhält man Chinin-O-carbonsäureäthylester (Euchinin). Erhitzt man Chinin mit gleichen Tln. Diphenylcarbonat auf 120—130°, so bildet sich Chinin-O-carbonsäurephenylester (Chininfabr. ZI. & Co., D. R. P. 117095; *C.* 1901 I, 236; *Frdl.* 6, 1128); bei Anwendung von 2 Mol Chinin auf 1 Mol Diphenylcarbonat erhält man O.O'-Carbonyl-di-chinin (Aristochin) (Chininfabr. ZI. & Co., D. R. P. 134307, 134308; *C.* 1902 II, 866, 867; *Frdl.* 6, 1129, 1130). Bei der Einw. von Phosgen auf wasserfreies Chinin in Benzol (Chininfabr. ZI. & Co., D. R. P. 90848; *Frdl.* 4, 1240) oder auf wasserfreie Chininsalze in Chloroform (Chininfabr. ZI. & Co., D. R. P. 118122; *C.* 1901 I, 600; *Frdl.* 6, 1125) entsteht Chinin-O-carbonsäurechlorid; läßt man 1 Mol Phosgen auf 4 Mol Chinin in Chloroform einwirken, so erhält man O.O'-Carbonyl-di-chinin (Chininfabr. ZI. & Co., D. R. P. 105666; *C.* 1900 I, 319; *Frdl.* 5, 773). Beim Erhitzen von wasserfreiem Chinin mit Phenylisocyanat auf 190° wird Chinin-O-carbonsäureanilid gebildet (Chininfabr. ZI. & Co., D. R. P. 109259; *C.* 1900 II, 404; *Frdl.* 5, 775). Über Einwirkungsprodukte von o- und p-Toluidin auf salzsaures Chinin vgl. CLAUS, BOTTLER, *B.* 14, 80. Beim Behandeln von wasserfreiem Chinin mit Alkyl- bezw. Aryl-magnesiumhaloiden in Äther oder Äther + Benzol entstehen Chinin-O-magnesiumhaloide $C_{20}H_{23}ON_2 \cdot OMgHal$ (Chininfabr. ZI. & Co., D. R. P. 178172; *C.* 1906 II, 1792; *Frdl.* 8, 1178), die durch Einw. von Säurechloriden oder Säureanhydriden in O-Acyl-Derivate des Chinins übergeführt werden können (Chininfabr. ZI. & Co., D. R. P. 178173; *C.* 1906 II, 1792; *Frdl.* 8, 1179).

Physiologische Wirkung.

Chinin schmeckt in wäßr. Lösung intensiv bitter (PELLETIER, CAVENTOU, *A. ch.* [2] 15, 349). Wirkt antipyretisch, hemmend auf den Stoffwechsel und alle Herzfunktionen; größere Gaben verursachen Gehörstörungen, Kopfschmerzen, Schwindel und Erbrechen, schließlich Lähmung des Atemzentrums und des Herzens (vgl. ROHDE in HEFFTERS Handbuch der experimentellen Pharmakologie, Bd. II [Berlin 1920], S. 4ff.; H. H. MEYER, GOTTLIEB, Die experimentelle Pharmakologie, 8. Aufl. [Berlin-Wien 1933], S. 388, 557, 622 ff.). Wirkt auf niedere Organismen wie ein starkes Gift, daher fäulnishemmend und

antiseptisch; es ist ein spezifisches Mittel gegen Malaria; zur Einw. auf Mikroorganismen und Fermente vgl. BINZ, *Ar. Pth.* 46, 67, 129; LAQUEUR, *Ar. Pth.* 55, 240; ROHDE in HEFFTERS Handbuch, S. 26, 29ff; H. H. MEYER, GOTTLIEB, S. 675. — Chinin wird in der Medizin in Form seiner Salze, insbesondere als Monohydrochlorid, neutrales oder saures Sulfat oder als Tannat angewandt; zur therapeutischen Verwendung vgl. H. H. MEYER, GOTTLIEB, S. 391, 624. — Chinin wird zum Teil unverändert im Harn ausgeschieden, zum größten Teil im Organismus zerstört (SCHMITZ, *Ar. Pth.* 56, 301; GROSSER, *Bio. Z.* 8, 98; NISHI, *Ar. Pth.* 60, 312; KATZ, *Bio. Z.* 36 [1911], 144, 187; vgl. MERKEL, *Ar. Pth.* 47, 165); zur Resorption und Ausscheidung des Chinins vgl. a. ROHDE in HEFFTERS Handbuch, S. 42, 46.

Analytisches.

Identifizierung und Nachweis. Charakteristisch für Chinin ist sein bitterer Geschmack; die wäßr. Lösung schmeckt noch in einer Verdünnung von 1:50000 deutlich bitter (FLÜCKIGER, *Z. Kr.* 10, 267); bei einer Verdünnung von 1:100000 ist der bittere Geschmack vollkommen verschwunden (FL., *Fr.* 11, 318). Die Lösung von Chinin in überschüssiger Schwefelsäure zeigt blaue Fluorescenz; in direktem Sonnenlicht ist die Fluorescenz noch bei einer Verdünnung 1:100000, in konvergentem Sonnenlicht in einer Verdünnung 1:200000 sicher erkennbar (FL., *Fr.* 1, 373). Versetzt man eine Lösung von Chinin mit Chlorwasser und dann mit überschüssigem Ammoniak, so entsteht eine smaragdgrüne Färbung (Thalleiochin-Reaktion) (BRANDES, *Ar.* 68 [1838], 65; ANDRÉ, *A. ch.* [2] 71, 198; vgl. BR., LEBER, *A.* 32, 270). Die Thalleiochin-Reaktion ist in neutraler oder sehr schwach saurer alkoholischer Lösung am sichersten auszuführen; der entstehende grüne Farbstoff kann mit Chloroform ausgeschüttelt werden (ABENSOUR, *C.* 1907 II, 1124). Über den Chemismus der Thalleiochin-Reaktion vgl. FÜHNER, *B.* 38, 2713; *Ar.* 244, 611. Statt Chlorwasser wendet HYDE (*Am. Soc.* 19, 332; *C.* 1897 I, 1074) Chlorkalk-Lösung, VONDRASEK (*C.* 1908 II, 833) Kaliumbromat + Salzsäure an. Verwendet man statt des Chlorwassers Bromwasser, so läßt sich Chinin noch in einer Verdünnung von 1:20000 nachweisen (FL., *Fr.* 11, 318; vgl. a. LÉGER, *C.* 1904 I, 1180, 1624). POLLACCI (*G.* 28 I, 393) ersetzt das Chlorwasser durch Bleidioxyd. Die schwach saure Lösung von Chinin verliert bei der Einw. von Bromdampf ihre Fluorescenz und wird dann beim Versetzen mit 1 Tropfen Kupfersulfat und 1 Tropfen Ammoniak pfirsichblütenfarben, bei weiterem Ammoniak-Zusatz erst violett, dann grün; die grüne Farbe wird auf Zusatz von Säure blau oder violett (BALLANDIER, *C.* 1904 II, 1257). Beim Erhitzen von 10 cm^3 einer neutralen Chininsalz-Lösung mit 1 Tropfen Wasserstoffperoxyd-Lösung (ca. 2%ig) und 1 Tropfen Kupfersulfat-Lösung (1:10) zum Kochen erhält man eine anfangs himbeerrote, später blaue, endlich grüne Färbung (HIRSCHSOHN, *P. C. H.* 43, 367). Versetzt man eine Lösung von Chininsulfat mit wenig konzentriertem, salzsäurefreiem Chlorwasser und dann mit überschüssigem, gepulvertem Kaliumferrocyanid, so entsteht eine tiefdunkelrote Färbung (Erythrochin-Reaktion) (VOGEL, *A.* 73, 222; 86, 123; vgl. FL., *Fr.* 11, 317). Um mittels dieser Reaktion sehr geringe Mengen Chinin nachzuweisen, versetzt man 10 cm^3 der schwach sauren wäßrigen Lösung mit je 1 Tropfen halbgesättigtem Bromwasser, 10%iger Kaliumferrocyanid-Lösung und 10%igem Ammoniak; beim Ausschütteln der Flüssigkeit mit Chloroform färbt sich dieses rosa bis rot (ABENSOUR, *C.* 1907 II, 1124). Chinin gibt mit einer Mischung von konz. Schwefelsäure und Ammoniummolybdat eine hellblaue bis dunkelblaue Färbung; die dunkelblaue Mischung wird beim Erwärmen mit einigen Ammoniumpersulfat-Krystallen unter Aufschäumen intensiv gelb; die gelbe Flüssigkeit zeigt beim Versetzen mit etwas 40%iger Formaldehyd-Lösung und 1 Tropfen konz. Kaliumrhodanid-Lösung höchstens gelbrötliche Färbung (Unterschied von Cinchonin) (REICHARD, *C.* 1905 I, 1438). Liefert beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd eine grasgrüne Schmelze; dabei tritt ein angenehmer aromatischer Geruch auf (LENZ, *Fr.* 25, 31). Über andere Farbreaktionen zur Identifizierung bezw. zum Nachweis von Chinin vgl. REICHARD, *C.* 1905 I, 1438. — Zum Nachweis von Chinin kann die Bildung der charakteristischen Krystalle des Herapathits $4C_{20}H_{24}O_2N_2 + 3H_2SO_4 + 2HI + 4I$ dienen; man versetzt die alkoh. Chinin-Lösung mit einigen Tropfen einer Lösung von 1 Tl. Jod in 1 Tl. 50%iger Jodwasserstoffsäure, 0,8 Tln. Schwefelsäure und 50 Tln. 70%igem Alkohol; nach kurzem Stehen scheiden sich Krystalle des Herapathits aus (HÖST MADSEN, *C.* 1907 I, 673). Mikrochemischer Nachweis von Chinin auf Grund der Doppelbrechung: KLEY, *R.* 22, 376; *Fr.* 43, 164. Zum mikrochemischen Nachweis vgl. a. BEHRENS, *R.* 13, 1; HERDER, *Ar.* 244, 130; SEKA in KLEINS Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. IV [Wien 1933], S. 566. Nachweis von Chinin im Harn und anderen Flüssigkeiten des Organismus: DENIGÈS, *C.* 1903 II, 262; vgl. a. J. SCHMIDT in ABDERHALDENS Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Tl. 9 [Berlin-Wien 1920], S. 242.

Prüfung auf Reinheit. Zur Prüfung der Reinheit von Chinin bezw. Chininsalzen eignet sich die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens (HESSE, *A.* 182, 154; ROZSNYAY, *Fr.* 23, 589). Zur Prüfung von Chininsulfat auf einen Gehalt an Nebenalkaloiden dient die KERNER-WELLERsche Probe: man läßt das zu prüfende Chininsulfat bei 40—50° völlig

verwittern, übergießt 2 g davon mit 20 g Wasser und läßt die Flüssigkeit ½ Stde. bei 60—65°, dann 2 Stdn. bei 15° stehen, filtriert und übergießt 5 cm³ des Filtrats solange mit Ammoniak (D: 0,96), bis das gefällte Chinin sich gerade wieder löst; ist das Chininsulfat rein, so sind dazu 4 cm³ Ammoniak notwendig, bei Anwesenheit anderer Chinaalkaloide wird mehr Ammoniak zur Wiederauflösung der Alkaloide verbraucht (KERNER, WELLER, *Ar.* **225**, 723; *Fr.* **27**, 115; Deutsches Arzneibuch, 6. Ausg. [Berlin 1926], S. 150; vgl. KE., *Fr.* **1**, 159; *Ar.* **216**, 186; *Fr.* **20**, 150; HE., *B.* **10**, 2154; **13**, 1518; *Ar.* **213**, 490; *Fr.* **19**, 247; *A.* **205**, 219 Anm.; *Pharm. J.* [3] **17**, 975; JUNGFLEISCH, *Pharm. J.* [3] **17**, 585; ALTAN, *C.* **1903** II, 307; BIGINELLI, *C.* **1906** II, 1692; TUTIN, *Pharm. J.* [4] **29**, 600). Prüfung von saurem Chininsulfat mit Hilfe dieser Probe: BI., *C.* **1908** I, 1499. Zur Prüfung von Chininsalzen auf Nebenalkaloide vgl. ferner WOOD, BARRET, *Chem. N.* **48**, 6; SCHLICKUM, *Fr.* **26**, 661; DE VRIJ, *Fr.* **26**, 661 Anm.; SCHÄFER, *Ar.* **225**, 64; *Fr.* **26**, 661; KE., WE., *Ar.* **225**, 749; *Fr.* **27**, 116; KUBLI, *J.* **1896**, 2303; *Ar.* **234**, 570; *C.* **1897** I, 132, 133, 264; HE., *Ar.* **234**, 195; WE., *C.* **1897** II, 227. Systematischer Gang der qualitativen Prüfung von Chininsulfat auf Nebenalkaloide: HIELBIG, *Fr.* **28**, 120. Mikrochemischer Nachweis von Nebenalkaloiden in rohem Chininsulfat: BEHRENS, *R.* **13**, 6; DE VRIJ, *C.* **1897** II, 915. Zur Prüfung von Chinin und Chininsalzen auf Reinheit vgl. ferner Deutsches Arzneibuch [Berlin 1926], S. 145—152; BERL-LUNGE, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, 8. Aufl. [Berlin 1932], S. 1070ff.

Quantitative Bestimmung. Durch Messung der optischen Drehung des freien Alkaloids oder seiner Salze kann man Chinin im Gemisch mit einem zweiten Chinaalkaloid bestimmen (OUDEMANS, *A.* **182**, 63; HESSE, *A.* **182**, 150; **205**, 217; KOPPESCHAAR, *Fr.* **24**, 366); bei Gemischen von mehr als zwei Alkaloiden gibt die optische Prüfung keine brauchbaren Resultate (HILLE, *Ar.* **241**, 77). Über Indicatoren zur maßanalytischen Bestimmung des Chinins und anderer Chinaalkaloide vgl. MESSNER, *Z. Ang.* **16**, 444, 468, 471. Wertbestimmung von Chininsulfat durch Titration mit Kalkwasser gegen Phenolphthalein: DUNCAN, *C.* **1905** I, 1342. Zur quantitativen Bestimmung und Trennung des Chinins von anderen Chinaalkaloiden dienen die schwer löslichen Chininsalze, namentlich das Sulfat (vgl. CARLES, *Fr.* **9**, 498; HILLE, *Ar.* **241**, 79, 100; LÉGER, *C.* **1904** I, 1624), das saure Sulfat (vgl. DE VRIJ, *Fr.* **26**, 654; **27**, 111; *Pharm. J.* [3] **18**, 133; HESSE, *Pharm. J.* [3] **17**, 486; *Fr.* **26**, 656; KERNER, WELLER, *Ar.* **225**, 760; *Fr.* **27**, 117; LENZ, *Fr.* **27**, 594, 623), der Herapathit (vgl. DE V., *Pharm. J.* [3] **6**, 461; *Fr.* **21**, 295; SHIMOYAMA, *Ar.* **223**, 81; *Fr.* **24**, 630; HI., *Ar.* **241**, 64), das Chromat (vgl. DE V., *Ar.* **224**, 1073; *R.* **5**, 263; *Fr.* **26**, 659; KE., WE., *Ar.* **225**, 754; *Fr.* **27**, 116; LENZ, *Fr.* **27**, 575, 621; HI., *Ar.* **241**, 85, 100), das Oxalat (vgl. SH., *Ar.* **223**, 209; *Fr.* **24**, 631; SCHÄFER, *Ar.* **225**, 68; *Fr.* **26**, 661; KE., WE., *Ar.* **225**, 759; *Fr.* **27**, 117; LENZ, *Fr.* **27**, 584, 622; HI., *Ar.* **241**, 70, 100), das Tartrat (vgl. SCHMIDT, *Fr.* **32**, 260; HI., *Ar.* **241**, 81, 100; LÉGER, *C.* **1904** I, 1624), das saure Citrat (NISHI, *Ar. Pth.* **60**, 312), die Verbindungen mit Kaliumquecksilberjodid (vgl. HEIKEL, *Ch. Z.* **32**, 1150, 1162, 1212), mit Kaliumwismutjodid (vgl. JONESCU, *C.* **1906** I, 1803) und mit Nitroprussidnatrium (vgl. KRAMERS, *R.* **15**, 138; HI., *Ar.* **241**, 84). Quantitative Bestimmung von Chinin durch seine Löslichkeit in mit Nebenalkaloiden gesättigtem Äther: HI., *Ar.* **241**, 93, 101. Zur quantitativen Bestimmung von Cinchonidinsulfat in käuflichem Chininsulfat mittels der sog. „Krystallisationsprobe" vgl. HE., *Pharm. J.* [3] **17**, 976; *Fr.* **26**, 658; LENZ, *Fr.* **27**, 611, 623; durch Überführung in das „Tetrasulfat" vgl. LENZ, *Fr.* **27**, 573, 621. Zur Bestimmung von Hydrochininsulfat in käuflichem Chininsulfat durch Oxydation mit Kaliumpermanganat vgl. KE., WE., *Ar.* **225**, 737; *Fr.* **27**, 115; LENZ, *Fr.* **27**, 617, 624. Über Verfahren zur Trennung und quantitativen Bestimmung der Alkaloide in dem aus den Chinarinden gewonnenen Gesamtalkaloid-Gemisch vgl. ferner DE V., *J.* **1869**, 940; *Fr.* **12**, 320; HIELBIG, *Fr.* **20**, 144; SHIMOYAMA, *Ar.* **223**, 89, 95; *Fr.* **24**, 630; SCHMIDT, *Fr.* **32**, 260; VIGNERON, *C.* **1905** I, 1192; VAN LEERSUM, *C.* **1905** II, 83; SEKA in KLEINS Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. IV [Wien 1933], S. 564. Zur Bestimmung von Gesamtalkaloid, Chinin und Cinchonidin ist im Handel folgende Methode gebräuchlich: man mischt 20 g gepulverte Rinde mit 6 g staubförmigem gelöschtem Kalk und 18 cm³ 5%iger Natronlauge, bis die Masse gleichmäßig ist, läßt 1 Stde. stehen, extrahiert dann im SOXHLETschen Apparat mit 150 cm³ siedendem Benzol, destilliert nach 2 Stdn. das Benzol zum größten Teil ab, fügt 10 cm³ 1n-Salzsäure und 30 cm³ Wasser zu, entfernt den Rest des Benzols durch Erwärmen im Wasserbad, filtiert, spült mit soviel Wasser nach, daß das Filtrat 80 cm³ beträgt und titriert in der Wärme mit 1n-Natronlauge gegen Methylrot (Gesamtalkaloide); hierauf dampft man im Wasserbad auf 50 cm³ ein, filtriert, dampft aufs neue auf ca. 50 cm³ ein, setzt 10 cm³ 40%ige (mit Weinsäure gegen Lackmus neutral gestellte) Natriumtartrat-Lösung zu, dampft auf 50 cm³ ein und läßt stehen; das nach 1 Tag auskrystallisierte Gemisch der d-Tartrate des Chinins und Cinchonidins wäscht man mit möglichst wenig Wasser, bestimmt genau das Gesamtvolum (zwecks Ausführung der durch die Löslichkeit der Tartrate in Wasser bedingten Korrektur), trocknet 3 Stdn. bei 105°, läßt erkalten und wägt; das Verhältnis von Chinin zu Cinchonidin bestimmt man polarimetrisch, indem man 0,5 g des Gemisches in 3,75 cm³ 1n-Salzsäure löst, die Lösung

auf 25 cm^3 auffüllt, filtriert und in 200 mm-Rohr bei Natriumlicht polarisiert (EMDE in ULLMANN, Enzyklopädie der technischen Chemie, 2. Aufl., 3. Bd. [Berlin und Wien 1929], S. 185). Zur gravimetrischen Bestimmung des Gesamtalkaloid-Gehaltes der Chinarinden vgl. DE V., *Fr.* **4**, 202; *Pharm. J.* [3] **4**, 241; *J.* **1873**, 787; *R.* **1**, 68; *Fr.* **22**, 133; **25**, 598; VAN DER BURG, *Fr.* **4**, 273; **9**, 305; HAGER, *Fr.* **8**, 477; GUNNING, *Fr.* **9**, 498; MEDIN, *Fr.* **11**, 447; PERRET, *B.* **7**, 735; *Fr.* **13**, 328; HIE., *Fr.* **20**, 144; FLÜCKIGER, *Fr.* **21**, 467; SCHACHT, *Fr.* **21**, 468; PROLLIUS, *Ar.* **219**, 86; *Fr.* **22**, 132; KISSEL, *Ar.* **220**, 120; *Fr.* **22**, 133; BIEL, *Fr.* **22**, 133; EIJKMAN, *Fr.* **22**, 292; H. MEYER, *Ar.* **220**, 721; *Fr.* **22**, 292; SWAVING, *R.* **4**, 185; SH., *Ar.* **222**, 695; *Fr.* **24**, 630; HAUBENSACK, *Fr.* **31**, 228; KÜRSTEINER, *Fr.* **32**, 261; KELLER, *Fr.* **33**, 490; LENZ, *Fr.* **38**, 141; BEUTTNER, *C.* **1903** II, 215; LÉGER, *C.* **1904** II, 161; FROMME, *C.* **1905** I, 838; MATOLCSY, *C.* **1906** II, 172; COHEN, *C.* **1908** II, 1212; SEKA in KLEINS Handbuch der Pflanzenanalyse, Bd. IV, S. 563. Zur volumetrischen Bestimmung des Gesamtalkaloid-Gehalts der Chinarinden vgl. EKROOS, *Ar.* **236**, 329; LINDE, *Ar.* **237**, 401; LENZ, *Fr.* **38**, 149; BEUTTNER, *C.* **1903** II, 215; MESSNER, *Z. Ang.* **16**, 476; FROMME, *C.* **1905** I, 838; FLORENCE, *C.* **1907** I, 130; CO., *C.* **1908** II, 1212. Zur quantitativen Bestimmung von Chinin im Harn vgl. GROSSER, *Bio. Z.* **8**, 103; *Ar. Pth.* **61**, 274; NISHI, *Ar. Pth.* **60**, 318; J. SCHMIDT in ABDERHALDENS Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Tl. 9 [Berlin-Wien 1920], S. 242.

Salze und additionelle Verbindungen des Chinins.

Verbindungen mit Halogenen und mit einfachen anorganischen Säuren.

$4C_{20}H_{24}O_2N_2 + 5I$. Braune Nadeln (BAUER, *Ar.* **205**, 295). Unlöslich in Alkohol. — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + 3I$. Gelb (B., *Ar.* **205**, 293). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + HCl + 2H_2O$. Nadeln (HESSE, *A.* **135**, 328; **176**, 209; **267**, 142). Schmilzt bei 158—160° (H., *A.* **267**, 143). Ist tribolumineszent (TSCHUGAJEW, *B.* **34**, 1823). 1 Tl. löst sich bei 10° in 39,4 Tln. Wasser (H., *A.* **135**, 328); sehr leicht löslich in Chloroform (H., *A.* **176**, 210). Die Lösung in verd. Salpetersäure ist kaum merklich gelb (H., *A.* **166**, 223). $[\alpha]_D^{15}$: —142,7° (Wasser; c = 1), —135,5° (Wasser; c = 3), —145,5° (97 vol.-%iger Alkohol; c = 1), —141,0° (97 vol.-%iger Alkohol; c = 4), —136,0° (97 vol.-%iger Alkohol; c = 10), —126,3° (2 Vol. Chloroform + 1 Vol. 97 vol.-%iger Alkohol; c = 2), —57,1° (Chloroform; c = 1), —27,9° (Chloroform; c = 5,4; bezogen auf wasserfreies Salz), —21,3° (Chloroform; c = 9; bezogen auf wasserfreies Salz) (H., *A.* **176**, 210; **182**, 133; vgl. a. OUDEMANS, *A.* **182**, 49; SHINN, *C.* **1907** II, 509). Optische Drehung in Wasser-Alkohol-Gemischen und in Salzsäure verschiedener Konzentration: H., *A.* **176**, 210; **182**, 137. Gibt mit Kaffein eine leicht lösliche, krystallisierte Verbindung (KREIDMANN, D. R. P. 106496; *C.* **1900** I, 1084; *Frdl.* **5**, 776; SCHRÖDER & KRÄMER, D. R. P. 120925; *C.* **1901** I, 1303; *Frdl.* **6**, 1137). Prüfung auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 147. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + HCl + 1^1/_2H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (H., *A.* **267**, 143). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2HCl$. Nadeln (H., *A.* **267**, 143; vgl. a. LIEBIG, *A.* **26**, 47). Bräunt sich bei 165—175°, schmilzt bei 180—185° (CARETTE, *C.* **1904** II, 1742). Nimmt an der Luft Wasser auf (C.). Ist triboluminescent (TSCHUGAJEW, *B.* **34**, 1823). $[\alpha]_D^{17-19}$: —233° (Wasser; p = 1) (C.; vgl. SHINN, *C.* **1907** II, 509). Hydrolyse: VELEY, *Soc.* **93**, 2116. Prüfung auf Reinheit: GARSED, *C.* **1905** II, 902. — Nach CARETTE (C. **1904** II, 1742; **1905** II, 1437) existiert auch das Salz $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2HCl + 2^1/_2H_2O$, das in trockner Luft bei 20° einen Teil des Wassers, bei 120° das gesamte Krystallwasser abgibt und bei 80° zu schmelzen beginnt. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2HCl + C_2H_5 \cdot OH$. Nadeln (aus absol. Alkohol). Spaltet den Alkohol an trockner Luft rasch ab und tauscht ihn an feuchter Luft gegen $2^1/_2$ H_2O ein (C., *C.* **1905** II, 1437). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2HCl + H_2O + C_2H_5 \cdot OH$. Krystalle (aus feuchtem Alkohol) (ERBA, *C.* **1905** I, 459; C., *C.* **1905** II, 1437). Gibt an der Luft den Alkohol ab und geht in das Salz $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2HCl + 2^1/_2H_2O$ über (C.). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + HBr + H_2O$ (HESSE, *C.* **1902** II, 953). Ist triboluminescent (TSCHUGAJEW, *B.* **34**, 1823). Ist etwas hygroskopisch (H.). 1 Tl. löst sich in ca. 55 Tln. Wasser von 15° und in 1 Tl. siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Chloroform, sehr schwer in Äther (H.). Gibt mit Kaffein eine in Wasser leicht lösliche Verbindung (SCHRÖDER & KRÄMER, D. R. P. 133986; *C.* **1902** II, 975; *Frdl.* **6**, 1138). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2HBr + 3H_2O$. Krystalle (LATOUR, *J.* **1870**, 833; vgl. a. BOILLE, *J.* **1874**, 868). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (L.). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + HI$. Hellgelbe Nadeln (WINCKLER, *J.* **1850**, 420; BAUER, *Ar.* **205**, 295). Ist triboluminescent (TSCHUGAJEW, *B.* **34**, 1823). 1 Tl. löst sich bei 18—20° in 121 Tln. Wasser (HILLE, *Ar.* **241**, 83); schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (B.). Gibt mit Kaffein eine in Wasser leicht lösliche Verbindung (SCHRÖDER & KRÄMER, D. R. P. 133986; *C.* **1902** II, 975; *Frdl.* **6**, 1138). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + HI + I$. Blättchen (aus Alkohol) (B., *Ar.* **205**, 297). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther und Chloroform. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + HI + 4I$. Rotbraune Säulen (B.). Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2HI + 5H_2O$. Goldgelbe Prismen und Blättchen (HESSE, *A.* **135**, 328; B., *Ar.* **205**, 296). Schmilzt bei ca. 100° (H.). — $3C_{20}H_{24}O_2N_2 + 5HCl + 4HI + 10I$. Schwarzgrüne Nadeln (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **15**, 79). Polarisiert

das Licht stark. — $4C_{20}H_{24}O_2N_2 + 3HCl + 5HI + 4I$. Hellbraune Krystalle, die schwach polarisieren (J.). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + N_3H$. Tafeln (POMMEREHNE, *Ar.* **236**, 483). Gibt bei 110° die Säure noch nicht vollständig ab. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + HClO_3 + 1^3/_4 H_2O$. Krystalle (aus Wasser oder Alkohol) (TICHBORNE, *Z.* **1866**, 665). Ist triboluminescent (TSCHUGAJEW, *B.* **34**, 1823). Leicht löslich in Alkohol (TI.). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2HClO_4 + 2H_2O$. Blau-gelb dichroitische Tafeln (aus Wasser). F: 210° (BOEDEKER, *A.* **71**, 62). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2HClO_4 + 7H_2O$. Blau-gelb dichroitische Prismen (B., *A.* **71**, 60). Rhombisch (bisphenoidisch) (DAUBER, *A.* **71**, 65; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 932). Beginnt bei 45° zu schmelzen; explodiert oberhalb 160° (B.). — Perjodat. Nadeln (LANGLOIS, *A.* **83**, 171). Schwer löslich in Wasser. — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2SO_4 + 2H_2O$. *B.* Aus dem nachfolgenden Salz beim Aufbewahren über konz. Schwefelsäure, beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder beim Erhitzen auf 120° und folgenden Aufbewahren an feuchter Luft (JOBST, HESSE, *A.* **119**, 363). Nadeln. — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2SO_4 + 8H_2O$ (HESSE, *A.* **166**, 221 Anm. 1; **176**, 213; *B.* **13**, 1519). Krystalle (aus Wasser). Verwittert schnell an der Luft (BAUP, *A. ch.* [2] **27**, 329; JOBST, HESSE, *A.* **119**, 361). Verliert über konz. Schwefelsäure $6H_2O$ (J., H., *A.* **119**, 363). Ist triboluminescent (TSCHUGAJEW, *B.* **34**, 1823). Nach BAUP löst sich 1 Tl. Salz bei 13° in 740 Tln. Wasser, bei 100° in 30 Tln. Wasser; nach JOBST, HESSE (*A.* **119**, 365) lösen bei 6° 793 Tle. Wasser, bei 9,5° 788 Tle. Wasser 1 Tl. wasserfreies Salz. Optische Drehung in absol. Alkohol: OUDEMANS, *A.* **182**, 49; in wäßr. Alkohol verschiedener Konzentration und in einem Gemisch aus 2 Vol. Chloroform und 1 Vol. 97%igem Alkohol: H., *A.* **176**, 214. Prüfung auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [Berlin 1926], S. 149; H., *B.* **13**, 1519; *A.* **205**, 218 Anm. 3; vgl. ferner S. 519. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2SO_4 + 7H_2O$. Krystalle (aus Wasser oder Alkohol) (HESSE, *A.* **166**, 221; **176**, 214). Rhombisch (bisphenoidisch) (HAHN, *Ar.* **149**, 148; HJORTDAHL, *Z. Kr.* **3**, 303; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 933). Schmilzt bei 100° (BAUP, *A. ch.* [2] **27**, 330). Verliert im Exsiccator $6H_2O$ (HE., *A.* **166**, 221). Brechung der Krystalle: KLEY, *R.* **22**, 376; *Fr.* **43**, 164. Ist triboluminescent (TSCHUGAJEW, *B.* **34**, 1823). Leuchtet bei plötzlichem Erhitzen auf Temperaturen zwischen 100° und 180° auf, das Leuchten verschwindet für kurze Zeit und tritt beim Abkühlen wieder auf, die umgebende Luft wird dabei elektrisch geladen; die Erscheinung beruht auf der Abgabe und Aufnahme von Krystallwasser (LE BON, *C. r.* **130**, 892; KALÄHNE, *Ann. Phys.* [4] **18**, 450; *C.* **1906** I, 59). 1 Tl. löst sich bei 13° in 11 Tln. Wasser (BAUP, *A. ch.* [2] **27**, 330; HE., *A.* **166**, 222), bei 22° in 8 Tln. Wasser (B.); schwerer löslich in Alkohol (HE., *A.* **166**, 222). Die wäßr. Lösungen fluorescieren blau; Einfluß anorganischer und organischer Verbindungen auf die Fluorescenz: HE., *A.* **182**, 136 Anm.; PINNOW, *J. pr.* [2] **66**, 290, 300. $[\alpha]_D^{15}$: —164,5° (Wasser; c = 1), —163° (Wasser; c = 6) (HE., *A.* **176**, 215). Optische Drehung in verd. Alkohol, einem Gemisch aus 2 Vol. Chloroform und 1 Vol. 97%igem Alkohol und in verd. Säuren: HE., *A.* **176**, 215; **182**, 134; in absol. Alkohol: OUDEMANS, *A.* **182**, 49. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2H_2SO_4 + 5H_2O$. Prismen (aus Alkohol) (HE., *A.* **176**, 218). $[\alpha]_D^{15}$: —168,4° (Wasser; c = 2), —164,7° (Wasser; c = 6); optische Drehung in 80%igem Alkohol und in verd. Schwefelsäure: HE. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2H_2SO_4 + 7H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (HE., *A.* **166**, 222). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther. Die wäßr. Lösung fluoresciert blau. Färbt sich am Licht braunrot. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2SO_4 + 2BrI$. Zersetzt sich bei 125°, ohne zu schmelzen (MOUNEYRAT, *C. r.* **136**, 1471). — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2SO_4 + 2HCl + 3H_2O$. Nadeln (GRIMAUX, *Bl.* [3] 7, 820; RIGAUD, D. R. P. 74821; *Frdl.* **3**, 977). Schmilzt bei 120°, wasserfrei bei 165—170° unter Bräunung (GR.). 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich in 1,16 Tln. Wasser (GR.). — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2SO_4 + 2HBr + 3$ oder $4H_2O$. 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich bei 21° in 3,9 Tln. Wasser (GR.; vgl. R.). — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2SO_4 + 2HI + 2$ oder $4H_2O$. Gelbe Krystalle. 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich bei 22° in 19,6 Tln. Wasser (GR.). — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2SO_4 + 2HI + 2I$. Rote Nadeln (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **14**, 253). — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2SO_4 + 2HI + 4I$. Dunkelolivgrüne Tafeln (J.). — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2SO_4 + 2HI + 8I$. Schwarze Nadeln und Blättchen mit grünlichem Reflex (J.). — Bezüglich der Salze $3C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2H_2SO_4 + 2HI + 3I$, $3C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2H_2SO_4 + 2HI + 5I + H_2O$ und $3C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2H_2SO_4 + 2HI + 8I$ vgl. J., *J. pr.* [2] **14**, 258. — Herapathit $4C_{20}H_{24}O_2N_2 + 3H_2SO_4 + 2HI + 4I + 6H_2O$. Zur Zusammensetzung vgl. JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **14**, 232. *B.* Beim Versetzen einer essigsauren Lösung von Chininsulfat mit Alkohol und alkoh. Jod-Lösung (HERAPATH, *A.* **84**, 149; **88**, 207). Beim Auflösen des Sulfats $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2SO_4$ in der berechneten Menge Schwefelsäure, Erhitzen mit Alkohol und Versetzen mit den berechneten Mengen verd. Jodwasserstoffsäure und alkoh. Jod-Lösung (JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **14**, 230). Smaragdgrüne, goldglänzende Tafeln oder Blätter; ist im durchfallenden Licht schwach olivgrün und vollkommen durchsichtig. Polarisiert das Licht (HER.). Verliert das Krystallwasser langsam über Schwefelsäure und wird dunkelolivbraun (J.; vgl. HAUERS, *Z.* **1865**, 481). 100 Tle. 90 vol.-%iger Alkohol lösen bei 16° 0,125 Tle. Herapathit (J.). Wird durch kaltes Wasser unter Abscheidung einer jodreicheren Verbindung zersetzt (J., *J. pr.* [2] **14**, 238). Reaktion mit Bariumcarbonat in verd. Alkohol: CHRISTENSEN, *Z. a. Ch.* **14**, 297. — $4C_{20}H_{24}O_2N_2 + 3H_2SO_4 + 2HI + 5I$. Grüne Blätter (J., *J. pr.* [2] **14**, 248). — $4C_{20}H_{24}O_2N_2 + 3H_2SO_4 + 2HI + 6I + 2H_2O$. Grüne Nadeln

und Tafeln (J.). — $4C_{20}H_{24}O_2N_2 + 3H_2SO_4 + 2HI + 7J + 2H_2O$. Broncefarbene Nadeln (J.). — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2S_2O_8$. Nadeln (WOLFFENSTEIN, WOLFF, *B.* **41**, 721). 1 Tl. löst sich bei 15° in 1200 Tln. Wasser. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2S_2O_8$. Gelbliche, doppelbrechende Krystalle (W., W., *B.* **41**, 718, 721). Löst sich bei 15° in 1270 Tln. Wasser. Wandelt sich bei vorsichtigem Erwärmen auf 80—120° unter äußerlicher Beibehaltung der Krystallform in ein rotes, in Wasser sehr leicht lösliches Gemisch verschiedener Verbindungen um. — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2S_2O_3 + 2H_2O$. Krystalle (How, *J.* **1855**, 571; vgl. WETHERILL, *A.* **66**, 150). Löst sich in 300 Tln. kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Wasser. — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2S_2O_6 + 4^1/_2H_2O$. Nadeln. Spaltet bei 180° Schwefeldioxyd ab (DEREGIBUS, *J.* **1886**, 1705). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2SeO_4 + 7H_2O$. Krystalle. Rhombisch (bisphenoidisch) (HJORTDAHL, *Z. Kr.* **3**, 302; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 933). Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. — $4C_{20}H_{24}O_2N_2 + 3H_2SeO_4 + 2HI + 4I$. Ist dem Herapathit sehr ähnlich (J., *J. pr.* [2] **15**, 65). Sehr schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Alkohol. — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2CrO_4 + 2H_2O$ (HESSE, *J.* **1867**, 2194). Hellgelbe Krystalle (ANDRÉ, *J.* **1862**, 375; HILLE, *Ar.* **241**, 86). Löst sich bei 15° in 2400 Tln. Wasser (A.; vgl. HI.), bei 100° in 160 Tln. Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (A.). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2CrO_4 + 8H_2O$. Orangegelbe Krystalle (A.). Lichtempfindlich. Bräunt sich bei 60—65°. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + HNO_3 + H_2O$. Krystalle (aus Wasser) (STRECKER, *A.* **91**, 159). Ist triboluminescent (TSCHUGAJEW, *B.* **34**, 1823). Optische Drehung: SHINN, *C.* **1907** II, 509. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_3PO_3$. Löst sich bei 15,5° in 60 Tln. Wasser (SMITH, *J.* **1862**, 369). Ist triboluminescent (TSCHUGAJEW, *B.* **34**, 1823). — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_3PO_4 + 8H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (HESSE, *A.* **135**, 332). Löst sich bei 10° in 784 Tln. Wasser. — $3C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2H_3PO_4$. Krystallisiert mit 6 und 12 H_2O in Nadeln (ANDERSON, *A.* **66**, 59). — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2HCl + H_3PO_4 + 9H_2O$. Nadeln (GRIMAUX, *Bl.* [3] **7**, 822). — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2HBr + H_3PO_4 + 7H_2O$ (GR.). — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2HI + H_3PO_4 + 6H_2O$. Gelbe Krystalle (GR.). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + HVO_3$. Krystalle (DITTE, *A. ch.* [6] **13**, 236). Sehr leicht löslich in Alkohol. — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_3AsO_4 + 8H_2O$. Prismen (HESSE, *A.* **135**, 332; SESTINI, *Fr.* **6**, 364). Leicht löslich in siedendem Wasser, schwer in kaltem (H.). — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_3AsO_4 + 6H_2O$ (S.). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_3AsO_4 + 2H_2O$. Prismen (S.). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2CO_3 + H_2O$. Nadeln (LANGLOIS, *C. r.* **37**, 727). Verwittert an der Luft. Löslich in Alkohol.

Verbindungen von Chinin mit Metallen, Metallsalzen und ähnlichen Verbindungen und mit komplexen Säuren.

Verbindung mit Kupferacetat $C_{20}H_{24}O_2N_2 + Cu(C_2H_3O_2)_2 + aq$. Grüne Krystalle (SKRAUP, *M.* **2**, 611). — $AgC_{20}H_{23}O_2N_2$(?). *B.* Beim Versetzen einer alkoh. Chinin-Lösung mit Ammoniak und überschüssigem Silbernitrat (SK., *M.* **2**, 613). Gelatinöser Niederschlag. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + AgNO_3$. Nadeln (SK.). Enthält nach STRECKER (*A.* **91**, 161) $^1/_2$ H_2O. 100 Tle. Wasser von 15° lösen 0,35 Tle. Salz (STR.). — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + 4HCl + ZnCl_2 + 2H_2O$. Krystalle (GRÄFINGHOFF, *J. pr.* [1] **95**, 235). — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + 6HCl + ZnCl_2 + 3H_2O$. Nadeln (GR.). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2HCl + HgCl_2$. Krystalle (HINTERBERGER, *A.* **77**, 201). Sehr schwer löslich in Wasser, kaltem Alkohol und Äther. — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + 3HI + 3HgI_2 + H_2O$ (PRESCOTT, *Am.* **14**, 609). — Verbindungen $3C_{20}H_{24}O_2N_2 + 6HCNS + 4HgCl_2$ und $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + 4HCNS + Hg(CN)_2$: WERTHEIM, *A.* **73**, 211. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + HCl + TlCl_3 + 2H_2O$. Nadeln (aus verd. Salzsäure) (RENZ, *B.* **35**, 2772). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2HF + SiF_4$. Krystalle (CAVAZZI, *G.* **17**, 563). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2HF + TiF_4 + H_2O$. Krystalle (aus Alkohol) (SCHAEFFER, *Am. Soc.* **30**, 1862). Leicht löslich in Wasser. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2HCl + TeCl_4$. Gelbe Krystalle (aus verd. Salzsäure). Beginnt bei 150° sich zu zersetzen (LENHER, TITUS, *Am. Soc.* **25**, 731). Wird durch Wasser zersetzt. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2HBr + TeBr_4$. Rote Krystalle (aus verd. Bromwasserstoffsäure) (L., T.). Zersetzt sich beim Erhitzen. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + HCl + SbF_3$. Citronengelbe Krystalle (aus Wasser). F: 213—214° (REDENZ, *Ar.* **236**, 276). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_4[Fe(CN)_6] + 3H_2O$. Gelber Niederschlag (DOLLFUS, *A.* **65**, 227). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2HCl + FeCl_3 + H_2O$. Schwefelgelbe Krystalle (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] **74**, 175; SCHOLTZ, *C.* **1908** I, 1466). F: 170—171° (SCH.). Sehr leicht löslich in Wasser (CHR.) und Alkohol (SCH.). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_3[Fe(CN)_6] + 1^1/_2H_2O$. Goldgelbe Blättchen (D., *A.* **65**, 228). Leicht löslich in Wasser. — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2[Fe(CN)_5NO]$. Granatrote Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 177—185° unter Zersetzung (KRAMERS, *R.* **15**, 139); zersetzt sich bei ca. 195° (GRESHOFF, *C.* **1903** II, 385). Sehr schwer löslich in Wasser (HILLE, *Ar.* **241**, 84). — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2HCN + Pt(CN)_2 + 2H_2O$. Gelblicher Niederschlag. Schmilzt bei 150—160° unter Zersetzung (VAN DER BURG, *Fr.* **4**, 312). Löst sich in 1852 Tln. Wasser von 18° und in ca. 57 Tln. siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2HCN + Pt(CN)_2$. Krystallisiert in Tafeln mit $2H_2O$ und in Nadeln oder Prismen mit $1H_2O$ (SCHWARZENBACH, *J.* **1859**, 393; vgl. WERTHEIM, *A.* **73**, 211; VAN DER BURG, *Fr.* **4**, 315). Löst sich in 1351 Tln. Wasser von 18,5° und in 20 Tln. siedendem Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (VAN DER B.). — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Orangefarbener, amorpher Niederschlag (HESSE, *A.* **207**, 309). Sehr

schwer löslich in kaltem Wasser. — $C_{20}H_{24}O_2N_2+2HCl+PtCl_4+H_2O$. Gelbe Krystalle (GERHARDT, *J. pr.* [1] **28**, 67; SKRAUP, *A.* **199**, 347; vgl. a. LIEBIG, *A.* **26**, 47; DUFLOS, *Berzelius' Jahresber.* **12**, 218). Verliert bei 100° das Krystallwasser, zersetzt sich wenig oberhalb dieser Temperatur (SK.). Löslich in 120 Tln. kochendem und in 1500 Tln. kaltem Wasser (DU.). — $C_{20}H_{24}O_2N_2+2HCl+Pt(CN)_4$(?) (WERTHEIM, *A.* **73**, 211).

Salze und additionelle Verbindungen aus Chinin und organischen Stoffen, die an früheren Stellen dieses Handbuchs abgehandelt sind.

Verbindungen mit Benzol: $2C_{20}H_{24}O_2N_2+C_6H_6+2H_2O$. *B.* Beim Umkrystallisieren von frisch gefälltem Chinindihydrat aus auf 40° erwärmtem Benzol (WOOD, BARRET, *Chem. N.* **48**, 5; *J.* **1883**, 1347; FLÜCKIGER, *Pharm. J.* [3] **16**, 897; *J.* **1886**, 1731). Rhomben. — $C_{20}H_{24}O_2N_2+C_6H_6$. *B.* Beim Umkrystallisieren von wasserfreiem Chinin aus Benzol (OUDEMANS, *Arch. néerland. Sci.* **9**, 285; *J.* **1874**, 867; W., B.). Nadeln. Verliert das Benzol teilweise beim Aufbewahren (OU.; W., B.). — Verbindung mit Toluol $C_{20}H_{24}O_2N_2+C_7H_8$. Nadeln (OU.). — Verbindung von Chininhydrochlorid mit Phenol $2C_{20}H_{24}O_2N_2+2HCl+C_6H_6O+2H_2O$. Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol; löst sich bei 15° in 101 Tln. Wasser und in 4 Tln. Alkohol von 80 Vol.-% (JOBST, HESSE, *A.* **180**, 250). $[\alpha]_D^{15}$: —140,5° (Alkohol; c = 2). — Verbindung von Chininsulfat mit Phenol $2C_{20}H_{24}O_2N_2+H_2SO_4+C_6H_6O+H_2O$. Prismen (aus Alkohol). Leicht löslich in siedendem Wasser; bei 15° löst sich 1 Tl. in 680 Tln. Wasser und in 74 Tln. 80 vol.-%igem Alkohol; sehr schwer löslich in Äther und Chloroform (JOBST, HESSE, *A.* **180**, 249). $[\alpha]_D^{15}$: —158,8° (Chloroform + Alkohol; c = 2) (J., H.). Gibt mit Eisenchlorid in wäßriger oder wäßrig-alkoholischer Lösung eine gelbliche Färbung; wird durch Säuren und Alkalien unter Abscheidung von Phenol zersetzt (J., H.). Über ein Salz von höherem Krystallwasser-Gehalt vgl. COTTON, *Bl.* [2] **24**, 535. — Verbindung mit 2.4.6-Tribrom-phenol $C_{20}H_{24}O_2N_2+2C_6H_3OBr_3$. Nadeln (aus Alkohol). Sublimierbar; leicht löslich in Wasser (PURGOTTI, *G.* **16**, 528). — Verbindung mit 2.4-Dinitro-phenol $C_{20}H_{24}O_2N_2+C_6H_4O_5N_2+2(?)H_2O$. Orangefarbene Nadeln (aus Alkohol), hellgelbe Blätter (aus Wasser). Unlöslich in Äther, fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol (GRUNER, *J. pr.* [1] **102**, 227). — Salz der Phenyl-p-tolyl-phosphorsäure. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 170° (LUFF, KIPPING, *Soc.* **95**, 2002). Löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. $[\alpha]_D$: —120,6° (Methanol; c = 1). — Verbindung mit Anethol $2C_{20}H_{24}O_2N_2+C_{10}H_{12}O+2H_2O$. Prismen und Tafeln (aus Äther), Krystalle (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Äther, schwer in kaltem Alkohol (HESSE, *A.* **123**, 382). Zerfällt bei 100—110° oder beim Erhitzen mit Wasser in die Komponenten. — Salze der Glykolphosphorsäure: $2C_{20}H_{24}O_2N_2+C_2H_7O_6P$. *B.* Aus Glykolphosphorsäure und 2 Mol Chinin in absol. Alkohol (CARRÉ, *A. ch.* [8] **5**, 360). Krystalle (aus Alkohol). Löslich in Aceton. — $2C_{20}H_{24}O_2N_2+C_2H_7O_6P+4H_2O$. *B.* Aus Glykolphosphorsäure und 2 Mol Chinin in 95%igem Alkohol (C., *C. r.* **138**, 375; *A. ch.* [8] **5**, 360). Nadeln (aus Alkohol). F: 123°. 100 g Wasser von 15° lösen 0,148 g; sehr leicht löslich in absolutem, schwer in wasserhaltigem Alkohol, unlöslich in Äther und Aceton. — $C_{20}H_{24}O_2N_2+C_2H_7O_6P+2H_2O$. *B.* Aus Glykolphosphorsäure und 1 Mol Chinin in Alkohol (C., *C. r.* **138**, 375; *A. ch.* [8] **5**, 361). Nadeln (aus Alkohol + Äther). Verwittert beim Aufbewahren unter Abgabe von $1H_2O$; wird bei 100° wasserfrei. F: 169°. 100 g Wasser von 15° lösen 0,408 g; unlöslich in Äther; ist in wasserhaltigem Zustand unlöslich, in wasserfreiem löslich in Aceton. — Verbindung von Chininsulfat mit Brenzcatechin $C_{20}H_{24}O_2N_2+H_2SO_4+C_6H_6O_2+1^1/_2H_2O$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol oder Wasser). Schmilzt wasserfrei bei 167° (BÉHAL, DESVIGNES, *Bl.* [3] **9**, 147). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser. — Verbindung von Chininsulfat mit Resorcin $C_{20}H_{24}O_2N_2+H_2SO_4+C_6H_6O_2+1^1/_2(?)H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (MALIN, *A.* **138**, 77). — Verbindung von Chininsulfat mit Homobrenzcatechin $C_{20}H_{24}O_2N_2+H_2SO_4+C_7H_8O_2+1(?)H_2O$. Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 157° (B., D., *Bl.* [3] **9**, 145). — Verbindung von Chininsulfat mit Orcin $C_{20}H_{24}O_2N_2+H_2SO_4+C_7H_8O_2+2H_2O$. Nadeln (HLASIWETZ, BARTH, *A.* **134**, 290 Anm. 2; **138**, 77; *J. pr.* [1] **97**, 156 Anm.). — Verbindung mit Eugenol $C_{20}H_{24}O_2N_2+C_{10}H_{12}O_2$. Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 110° unter teilweiser Zersetzung; löst sich bei 10° in 12 Tln. Äther; schwer löslich in siedendem Wasser (HESSE, *A.* **135**, 329). — Salze der synthetischen Glycerinphosphorsäure: $2C_{20}H_{24}O_2N_2+C_3H_9O_6P$. *B.* Aus Glycerinphosphorsäure und 2 Mol Chinin in absol. Alkohol (CARRÉ, *Bl.* [3] **31**, 804; *A. ch.* [8] **5**, 380). Krystalle (aus Alkohol). F: 148,5°. Löslich in Aceton. — $2C_{20}H_{24}O_2N_2+C_3H_9O_6P+4H_2O$. *B.* Aus Glycerinphosphorsäure und 2 Mol Chinin in Wasser oder wasserhaltigem Alkohol (MONCOUR, *C.* **1898** I, 1132; GUÉDRAS, *C.* **1899** II, 626; C.; vgl. FOLIÈRES, *C.* **1898** I, 782; PRUNIER, *C.* **1900** II, 1023). Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 147° (C.), 150° (P.), 154° (M.). 100 g Wasser von 15° lösen 0,1 g; löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Aceton (C.). Löslich in ca. 600 Tln. kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser; leicht löslich in Alkohol und Glycerin, schwer in

Äther und Chloroform (P.). Ist bei Gegenwart geringer Mengen Salzsäure oder Citronensäure ziemlich leicht löslich in Wasser (M.). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_3H_9O_6P$. *B.* Aus Glycerinphosphorsäure und 1 Mol Chinin in absol. Alkohol (C.). Löslich in Aceton. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_3H_9O_6P + 2H_2O$. *B.* Aus Glycerinphosphorsäure und 1 Mol Chinin in wäßr. Alkohol (C.; vgl. F., *C.* **1898** I, 782). Nadeln (aus Alkohol + Aceton). F: 151—152° (C.). 100 g Wasser von 15° lösen 0,25 g; löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Aceton (C.). — Verbindung von Chininsulfat mit Phloroglucin $C_{20}H_{24}O_2N_2 + H_2SO_4 + C_6H_6O_3 + 3(?)H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (HLASIWETZ, *J.* **1865**, 594; *J. pr.* [1] **97**, 156).

Verbindung mit Chloral $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_2HOCl_3$. *B.* Aus wasserfreiem Chinin und Chloral in Chloroform + Äther (MAZZARA, *G.* **13**, 270). Amorph. F: 149° (unter Dunkelfärbung). Unlöslich in Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol. Wird durch verd. Säuren in Chinin und Chloral zerlegt. — Verbindung mit 3-Nitro-benzaldehyd $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_7H_5O_3N$. Gelb, amorph. Schmilzt bei 113—118° (M., *G.* **13**, 368). Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform. — Verbindung mit 3-Nitro-d-campher $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2C_{10}H_{15}O_3N + H_2O$. *B.* Aus dem Natriumsalz des 3-Nitro-d-camphers und Chininhydrochlorid in warmem Wasser (CAZENEUVE, *Bl.* [2] **49**, 97). Nadeln. F: 131° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser. $[\alpha]_D^{20}$: +45,9° (Alkohol; p = 2,7).

Formiate: $C_{20}H_{24}O_2N_2 + CH_2O_2$. Nadeln (LACROIX, *C.* **1905** II, 832; **1907** I, 352; vgl. GUIGUES, *C.* **1906** II, 1620). F: 109° (Zers.) (L., *C.* **1907** I, 352). Löst sich bei 16° in 19, bei 32° in 8, bei 42° in 6 Tln. Wasser, bei 20° in 3 Tln. 88%igem Alkohol und in ca. 8 Tln. Chloroform (L., *C.* **1905** II, 832). $[\alpha]_D^{20}$: —144,2° (Wasser; c = 1) (L., *C.* **1907** I, 352). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2CH_2O_2$. Nadeln. Verliert von 50° an Ameisensäure, schmilzt bei 95° unter Zerfall in die Komponenten (L., *C.* **1905** II, 831; **1907** I, 352; vgl. GU., *C.* **1906** II, 1620). Wird durch Wasser in Ameisensäure und das vorangehende Salz zerlegt. — Acetat $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_2H_4O_2$. Nadeln. Schmilzt bei 140° (REGNAULT, *A.* **26**, 38). — Salz der Chloressigsäure $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_2H_3O_2Cl + 2^1/_2H_2O$. Krystalle. 1 Tl. löst sich bei 20,9° in 64,43 Tln. Wasser; sehr leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Alkohol (MAZZARA, *G.* **13**, 525, 526); bei 19,6° lösen 100 g Äther 0,138 g (DACCOMO, *Rivista Chim. med. farm.* **2**, 374). — Salz der Dichloressigsäure $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_2H_2O_2Cl_2 + 2H_2O$. Nadeln. 1 Tl. löst sich bei 22° in 41,4 Tln. Wasser (M.); bei 19,6° lösen 100 g Äther 0,106 g (D.). — Salz der Trichloressigsäure $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_2HO_2Cl_3$. Nadeln. F: 139—140° (D., *Rivista Chim. med. farm.* **2**, 373). Löslich in Alkohol und Wasser; bei 19,6° lösen 100 g Äther 0,310 g. — Isovalerianat $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_5H_{10}O_2$. Krystalle (STALMANN, *A.* **147**, 132; SCHMIDT, SACHTLEBEN, *A.* **193**, 100; vgl. BONAPARTE, *J. pr.* [1] **30**, 315). Ist triboluminescent (LANDERER, *Ar.* **210**, 322; TSCHUGAJEW, *B.* **34**, 1824). F: ca. 85° (Zers.) (ST.), ca. 90° (Zers.) (B.). — Salz der Crotonsäure. Nadeln (aus Wasser). F: 136° (MORRELL, BELLARS, *Soc.* **85**, 347). 100 Tle. Wasser von 17° lösen 2,4 Tle. — Salz der Isocrotonsäure $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_4H_6O_2$. Nadeln (aus Wasser). F: 156—158° (M., B.). 100 Tle. Wasser von 17° lösen 1,04 Tle. — Benzoat $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_7H_6O_2$. Prismen. Ist triboluminescent (TSCHUGAJEW, *B.* **34**, 1823). Löslich in 373 Tln. Wasser von 10° (HESSE, *A.* **135**, 329). — Salz der rechtsdrehenden Methylbenzylessigsäure $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_{10}H_{12}O_2$. Prismen (aus Alkohol). F: 119—120° (KIPPING, HUNTER, *Soc.* **83**, 1007), 117° (LAPWORTH, LENTON, *Pr. chem. Soc.* **18** [1902], 35). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, leicht in siedendem Essigester, sehr schwer in siedendem Wasser, unlöslich in Äther (K., H.). $[\alpha]_D$: —76,2° (Essigester; c = 2), —112° (Alkohol; c = 2) (K., H.). — Oxalate: $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_2H_2O_4 + 6H_2O$. Prismen. Ist triboluminescent (TSCHUGAJEW, *B.* **34**, 1823). Wird bei 125° wasserfrei (REGNAULT, *A.* **26**, 37). Löst sich bei 10° in 1030 Tln. Wasser (HESSE, *A.* **135**, 330); 1 g Wasser löst 0,00069 g (FLORENCE, *C.* **1907** I, 130). Löst sich in kaltem Methanol zu 8,2% (LINDET, *Bl.* [3] **15**, 1161). $[\alpha]_D^{15}$: —141,0° (2 Vol. Chloroform + 1 Vol. 97 vol.-%iger Alkohol; c = 1) (H., *A.* **176**, 218). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_2H_2O_4 + H_2O$. Prismen (aus Wasser beim Verdunsten). Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser mit saurer Reaktion (H., *A.* **135**, 330). Löst sich in kaltem Methanol zu 9,2% (L., *Bl.* [3] **15**, 1161). — Succinat $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_4H_6O_4 + 8H_2O$. Prismen. Ist triboluminescent (TSCHUGAJEW, *B.* **34**, 1823). Löslich in 910 Tln. Wasser von 10°, sehr leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol (HESSE, *A.* **135**, 331). — Saures Succinat. Löst sich in kaltem Methanol zu 1,2% (L., *Bl.* [3] **15**, 1161). — Salz der d-Brenzweinsäure. Schlecht ausgebildete Krystalle (aus Alkohol). F: 169—171° (LADENBURG, *B.* **31**, 526; *A.* **364**, 230). 100 Tle. absol. Alkohol lösen bei 18° 4,2 Tle. — Salz der l-Brenzweinsäure. 100 Tle. absol. Alkohol lösen bei 18° 15 Tle. (LA., HERZ, *B.* **31**, 937; LA., *A.* **364**, 231). — Salz der dl-Brenzweinsäure. Krystalle. F: 174—175° (LA., *B.* **31**, 526; *A.* **364**, 230). 100 Tle. absol. Alkohol lösen bei 18° 3,2 Tle. — Salz der d-Trimethylbernsteinsäure $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_7H_{12}O_4$. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 197—198° (PAOLINI, *G.* **30** II, 508). — Salz der rechtsdrehenden trans-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_5H_6O_4 + 2H_2O$. Krystalle (aus Alkohol). Wird bei 125° wasserfrei. Bei 16° enthalten 100 cm³ gesättigte alkoholische Lösung 0,1376 g (BUCHNER, VON DER HEIDE, *B.* **38**, 3116). — Salz

der cis-Hexahydrophthalsäure $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_8H_{12}O_4$. Krystallaggregate (aus Alkohol) (WERNER, CONRAD, *B.* **32**, 3054). — Salz der rechtsdrehenden trans-Hexahydrophthalsäure $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_8H_{12}O_4$. Krystalle (aus Alkohol). Erweicht bei 195°, ist bei 207° völlig geschmolzen (W., C., *B.* **32**, 3048). — Salz der linksdrehenden trans-Hexahydrophthalsäure $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_8H_{12}O_4$. Krystalle (aus Alkohol) (W., C., *B.* **32**, 3049). — Salz der rechtsdrehenden trans-Δ^4-Tetrahydrophthalsäure $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_8H_{10}O_4$. Krystalle (aus Alkohol). F: 151° (ABATI, DE HORATIIS, *G.* **39** I, 557). In Alkohol schwerer löslich als das nachfolgende Salz. $[\alpha]_D^{18}$: —112,5° (Alkohol; c = 2). — Salz der linksdrehenden trans-Δ^4-Tetrahydrophthalsäure $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_8H_{10}O_4$. F: ca. 174° (A., DE H.). $[\alpha]_D^{18}$: —149,6° (Alkohol; c = 2). — Salz der Aconitsäure. Prismen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (ZANON, *A.* **58**, 35). — Salz der rechtsdrehenden Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.1.2) $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_6H_6O_6 + 2H_2O$. Krystalle. Wird bei 130° wasserfrei (BUCHNER, VON DER HEIDE, *B.* **38**, 3118). — Salz der Mellitsäure $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_{12}H_6O_{12}$. Tafeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (KARMRODT, *A.* **81**, 170). Färbt sich bei 130° gelb.

Verbindung von Chininhydrochlorid mit Harnstoff $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2HCl + CH_4ON_2 + 5H_2O$. Prismen oder Nadeln (DRYGIN, Ж. **13**, 33). Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 61). F: 107—108° (bei raschem Erhitzen); zersetzt sich bei längerem Erwärmen auf 80° (D.). Löst sich bei 17—18° in 1 Tl. Wasser (D.). — Rhodanide: $C_{20}H_{24}O_2N_2 + HCNS + H_2O$. Nadeln. Löst sich bei 20° in 562 Tln. Wasser; leicht löslich in Alkohol und in heißem Wasser, fast unlöslich in Äther (HESSE, *A.* **181**, 49). $[\alpha]_D^{15}$: —129,3° (2 Vol. Chloroform + 1 Vol. 97 vol.-%iger Alkohol; c = 2). Wird aus der wäßr. Lösung durch Kaliumrhodanid vollständig ausgefällt. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2HCNS + \frac{1}{2}H_2O$. Gelbe Nadeln oder Prismen (H.). — d-Lactat $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_3H_6O_3 + H_2O$. Krystallisiert aus heißen konzentrierten wäßrigen Lösungen in Nadeln, aus kalten wäßrigen oder alkoholischen Lösungen in pseudotetragonalen (WYROUBOW) Oktaedern (JUNGFLEISCH, *C. r.* **139**, 58). Die Oktaeder gehen oberhalb 150° in Nadeln über; die Nadeln wandeln sich bei längerer Berührung mit der wäßr. Mutterlauge in die Oktaeder um. — l-Lactat $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_3H_6O_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (aus Wasser) (J., *C. r.* **139**, 58). — dl-Lactat $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_3H_6O_3 + H_2O$ (J., *C. r.* **139**, 57). — Salz der β.β.β-Trichlor-milchsäure $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_3H_3O_3Cl_3$. Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen (DACCOMO, *Rivista Chim. med. farm.* **2**, 372; *J.* **1884**, 1385). Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Wasser, schwer löslich in Äther. — Salz der d-β-Oxy-buttersäure $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_4H_8O_3 + H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 108—114°, wasserfrei bei 126,5—127,5° (MCKENZIE, *Soc.* **81**, 1406). $[\alpha]_D^{17}$: —126,2° (Alkohol; c = 3). — Salz der l-β-Oxy-buttersäure $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_4H_8O_3 + 4\frac{1}{2}H_2O$. Nadeln (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 60—70°, wasserfrei bei 124,5—125,5° (MCK., *Soc.* **81**, 1403). Leicht löslich in Alkohol und heißem Essigester, ziemlich schwer in Chloroform, schwer in siedendem Aceton, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. $[\alpha]_D^{15}$: —129,9° (Alkohol; c = 2,8). — Salz der α-Methyl-α-äthyl-hydracrylsäure $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_6H_{12}O_3$. Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 177° (BLAISE, MARCILLY, *Bl.* [3] **31**, 323). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{18}$: —124,3° (absol. Alkohol; c = 5,5). — Salicylate: $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_7H_6O_3$. Prismen (aus Alkohol). 1 Tl. Salz löst sich bei 16° in 225 Tln. Wasser und in 120 Tln. Äther, bei 13° in 20 Tln. 90%igem Alkohol (JOBST, *Repert. Pharm.* **24**, 193; *J.* **1875**, 770). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_7H_6O_3 + 2H_2O$. F: ca. 195° (SEIDELL, *Am. Soc.* **31**, 1166). 100 g bei 25° gesättigter Lösung in Wasser, 90%igem und absol. Alkohol enthalten 0,065 bezw. 4,71 bezw. 3,15 g Salz (S.). — Chininsalicylat ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 61). — Salz der Acetylsalicylsäure $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_9H_8O_4$. F: 157° (SANTI, *C.* **1906** II, 1205). Löslich in 333 Tln. Wasser, in 40 Tln. Alkohol und in 10 Tln. Chloroform, unlöslich in Äther. — Salz der 3.5-Dibrom-salicylsäure $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2C_7H_4O_3Br_2$. Gelbliche Krystalle. F: 197—198° (ANONYMUS, *C.* **1903** I, 534). Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Salz der d-Mandelsäure. Nadeln. Zersetzt sich von 180° an (MCKENZIE, *Soc.* **75**, 967). 100 Tle. Wasser von 18—20° lösen 1,8 Tle., 100 Tle. Alkohol von 20° 8,3 Tle. Die wäßr. Lösung reagiert schwach sauer. — Salz der l-Mandelsäure. Nadeln. Zersetzt sich von 202° an (MCK.). 100 Tle. Wasser von 18—20° lösen 0,46 Tle., 100 Tle. Alkohol von 20° 1,8 Tle. Die wäßr. Lösung reagiert schwach sauer. — Salz der d-Tropasäure. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 186° bis 187° (LADENBURG, HUNDT, *B.* **22**, 2591). In verd. Alkohol schwerer löslich als das Salz der l-Tropasäure. — Salz der l-Tropasäure. Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 178 (L., H.). Leicht löslich in verd. Alkohol. — Salz der rechtsdrehenden 4-Isopropyl-phenylglykolsäure. Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 192—193° (FILETI, *G.* **22** II, 404). 100 Tle. Wasser lösen bei 19° 0,18 Tle., 100 Tle. absol. Alkohol bei 20° 1,44 Tle. $[\alpha]_D^{20}$: —79,4° (Alkohol; c = 0,9). — Salz der linksdrehenden 4-Isopropyl-phenylglykolsäure. Nadeln. F: 204° bis 205° (F., *G.* **22** II, 403). Bei 15° lösen 100 Tle. Wasser 0,09 Tle., 100 Tle. absol. Alkohol 0,54 Tle. $[\alpha]_D^{15}$: —118,4° (Alkohol; c = 0,4). — Salz der d-Glycerinsäure. Nadeln (aus Alkohol). F: 187—188° (ANDERSON, *Am.* **42**, 423). $[\alpha]_D^{20}$: —126,6° (Wasser; p = 4). — Salz der inaktiven hochschmelzenden α.β-Dioxy-buttersäure. F: 174° (MORRELL,

HANSON, *Soc.* 85, 200). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Benzol. $[\alpha]_D^{20}$: —130° (Alkohol; c = 2); $[\alpha]_D^{18}$: —108,9° (Wasser; c = 4,5). — Neutrales l-Malat. Löst sich in kaltem Methanol zu 8,0% (LINDET, *Bl.* [3] 15, 1161). — Saures l-Malat. Löst sich in kaltem Methanol zu 8,2% (L.). — Salz der Dibromgallussäure $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_7H_4O_5Br_2$. Gelblicher Niederschlag. F: 182—183° (Zers.) (BIÉTRIX, *Bl.* [3] 7, 416). Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform. — Salz der Metasaccharinsäure. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 134—135° (KILIANI, LOEFFLER, *B.* 37, 1202). Löslich in 6,9 Tln. kaltem und in weniger als $^1/_2$ Tl. heißem Wasser, in 2,5 Tln. kaltem 50%igem Alkohol, schwer löslich in Aceton (K., L.; K., L., MATTHES, *B.* 40, 2999). $[\alpha]_D$: —89,5° (Wasser; c = 2) (K., L., M.). — Salz der Glykosaccharinsäure („Saccharinsäure"). Krystalle (aus Alkohol oder Wasser). F: 141—142°; löslich in 6,33 Tln. kaltem Wasser und in 4,1 Tln. kaltem 50%igem Alkohol, schwer löslich in Aceton (K., L.). $[\alpha]_D$: —102,6° (Wasser; c = 1) (K., L., M.). — Salz der Maltosaccharinsäure (Isosaccharinsäure). Nadeln (aus Wasser). F: 191—192°; löslich in 21 Tln. heißem und in 330 Tln. kaltem Wasser sowie in über 100 Tln. kaltem 50%igem Alkohol, sehr schwer löslich in Aceton (K., L.). $[\alpha]_D$: —118,2° (Wasser; c = 0,5) (K., L., M.). — Salz der Parasaccharinsäure. Krystalle (aus Alkohol + Äther). F: 134—135°; löslich in 8 Tln. kaltem und in weniger als $^1/_2$ Tl. heißem Wasser sowie in 0,93 Tln. 50%igem Alkohol (K., L.). $[\alpha]_D$: —105,7° (Wasser; c = 2,5) (K., L., M.). — d-Tartrate: $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_4H_6O_6 + 2H_2O$ (HESSE, *A.* 243, 134; vgl. ARPPE, *J. pr.* [1] 53, 334; OUDEMANS, *Arch. néerl. Sci.* 12, 55; *A.* 182, 66). Krystallpulver. Ist triboluminescent (TSCHUGAJEW, *B.* 34, 1823). Gibt 1 H_2O bei 120°, den Rest bei 140° ab (H.). Schwer löslich in Wasser mit neutraler Reaktion (A.). $[\alpha]_D^{17}$: —215,7° (OU.), —216,3° (KERNER, WELLER, *Ar.* 225, 118), —216,6° (H.) (0,15 n-Salzsäure; c = 2); die Drehung nimmt bei höheren Salz- und Säure-Konzentrationen ab (OU.; K., W.; H.). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_4H_6O_6 + H_2O$. Krystalle. Wird erst bei 160° wasserfrei (PASTEUR, *A. ch.* [3] 38, 477). In Wasser schwerer löslich als das entsprechende l-Tartrat (P.). Löslichkeit in kaltem Methanol: 2,4% (LINDET, *Bl.* [3] 15, 1161). — Salz der Antimonylweinsäure $C_{20}H_{24}O_2N_2 + H[(SbO)C_4H_4O_6] + 2H_2O$. Amorph. Sehr leicht löslich in Wasser (CLARKE, *B.* 15, 1540). — l-Tartrat $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_4H_6O_6 + H_2O$. Krystalle. Wird bei 100° wasserfrei (PASTEUR, *A. ch.* [3] 38, 477). In Wasser leichter löslich als das entsprechende d-Tartrat. — Salz der akt. α.β-Dioxy-glutarsäure aus Metasaccharopentose $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_5H_8O_6 + 7H_2O$. Nadeln. F: 158—160° (KILIANI, LOEFFLER, *B.* 38, 3626). — Salz der inakt. α.α'-Dioxy-glutarsäure $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_5H_8O_6 + 4H_2O$. Nadeln. F: 162° (K., *B.* 38, 3624). — Salz der rechtsdrehenden α.α'-Dioxy-glutarsäure $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_5H_8O_6 + 4H_2O$. Nadeln. Gibt 3 H_2O im Vakuum, den Rest bei 100° ab; F: 156° (K., MATTHES, *B.* 40, 1242). — Salz der l-Chinasäure $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_7H_{12}O_6 + 3H_2O$. Krystalle (aus Wasser). F: 187° bis 188° (ECHTERMEIER, *Ar.* 244, 40). — Salz der l-Trioxyglutarsäure $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_5H_8O_7 + 5H_2O$. Nadeln. F: 180° (K., L., *B.* 38, 3624 Anm. 4), 172° (NEUBERG, WOHLGEMUTH, *H.* 35, 59 Anm.). Schwer löslich in kaltem Wasser und in heißem Alkohol (N., W.). $[\alpha]_D$: —112,5° (Wasser; c = 2, bezogen auf wasserfreies Salz) (N., W.). — Salz der linksdrehenden α.β.β'-Trioxy-adipinsäure $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_6H_{10}O_7 + 6H_2O$. Nadeln. F: 128° bis 130° (K., *B.* 38, 3622). — Citrate: $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_6H_8O_7 + 7H_2O$ (HESSE, *A.* 135, 331; vgl. WITTSTEIN, *Vierteljahresschr. f. Pharm.* 5, 552; DOTTO-SCRIBANI, *G.* 9, 284). Prismen oder Nadeln. 1 Tl. löst sich bei 12° in 930 Tln. Wasser (H.); 100 Tle. Wasser lösen bei ca. 17° 0,1093 Tle., bei Siedetemperatur 2,25 Tle. (MANDELIN, *Ar.* 215, 143). — $3C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2C_6H_8O_7$. Krystalle. 100 Tle. Wasser lösen bei ca. 17° 0,1133 Tle., bei Siedetemperatur 2,39 Tle. (M., *Ar.* 215, 137, 143). Löst sich in kaltem Methanol zu 3,3% (LINDET, *Bl.* [3] 15, 1160). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_6H_8O_7$ (H., *A.* 135, 332). Nadeln (aus Wasser). F: 204°; zersetzt sich bei langsamem Erhitzen bei 196—197° (NISHI, *Ar. Pth.* 60, 314). 100 Tle. Wasser lösen bei ca. 17° 0,1566 Tle., bei Siedetemperatur 2,60 Tle. (M., *Ar.* 215, 138, 143); 10 cm³ Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur 0,0182 g (N.). Löst sich in kaltem Methanol zu 0,3% (L., *Bl.* [3] 15, 1160). Reagiert sauer (H.; M.; N.). — Salz der d-Zuckersäure $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_6H_{10}O_8$. Nadeln. F: 174° (NEUBERG, *B.* 34, 3967 Anm.). — Salz der Isozuckersäure s. S. 528. — Salz der Schleimsäure $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_6H_{10}O_8$. Nadeln (aus Wasser) (RUHEMANN, DUFTON, *Soc.* 59, 754). — Salz der α.γ-Dioxy-propan-α.α.γ-tricarbonsäure $3C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_6H_8O_8 + 3H_2O$. Nadeln (aus Wasser). F: 142° (KILIANI, HEROLD, *B.* 38, 2674).

Salz der Dibrombrenztraubensäure $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_3H_2O_3Br_2$. Krystallpulver. F: 93° (DACCOMO, *Rivista Chim. med. farm.* 2, 373; *J.* 1884, 1385). Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in heißem Wasser, unlöslich in Äther. — Salz der rechtsdrehenden α-Phenyl-β-benzoyl-propionsäure. Krystalle (aus Essigester). $[\alpha]_D$: —60,4° (Alkohol; c = 1,6) (HANN, LAPWORTH, *Soc.* 85, 1368). — Salz der Campheroxalsäure $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_{12}H_{16}O_4$. Krystalle (aus Äther). F: 160—161° (Zers.) (TINGLE, WILLIAMS, *Am.* 39, 295). — Salz der d-Glykuronsäure $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_6H_{10}O_7$. Krystalle (aus Alkohol). Sintert bei 175°, schmilzt bei 180° (NEUBERG, *B.* 33, 3321). $[\alpha]_D$: —80,1° (Alkohol; c = 9).

Salz der Benzolthiosulfonsäure $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_6H_6O_2S_2$. Krystalle (aus Wasser). 1 Tl. löst sich in 5211 Tln. Wasser von 18—20° (HILLE, *Ar.* **241**, 89). — Salz der p-Toluolthiosulfonsäure $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_7H_8O_2S_2$. Nadeln (aus Alkohol) (TROEGER, LINDE, *Ar.* **239**, 135). — Salz einer sek.-Butyl-benzol-eso-sulfonsäure (vgl. Bd. XI, S. 137) $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_{10}H_{14}O_3S$ (bei 110°). Nadeln. F: 184° (KLAGES, *B.* **39**, 2133). Löslich in 333 Tln. kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Benzol. $[\alpha]_D^{20}$: —10,5° (Methanol; c = 1,2).

Salz des Phosphorsäure-monoanilid-mono-p-toluidids. Scheidet sich aus wäßr. Methanol in Prismen vom Schmelzpunkt 180—181°, aus Benzol + Petroläther in Gegenwart von etwas Methanol in Krystallen vom Schmelzpunkt 155—156° aus; aus Chloroform + Petroläther erhält man ein Öl, das zu einer bei 80—100° aufschäumenden und bei 130° schmelzenden, glasigen Masse erstarrt (LUFF, KIPPING, *Soc.* **95**, 1999). $[\alpha]_D$: —131,0° (Methanol; c = 3). — Salz der Hippursäure. Krystallaggregate (aus Wasser) (E. FISCHER, *B.* **32**, 2470). — Salz der in alkal. Lösung rechtsdrehenden α.β-Bis-benzamino-propionsäure. Nadeln (aus verd. Alkohol) (F., JACOBS, *B.* **40**, 1067). — Salz der rechtsdrehenden α-Formamino-phenylessigsäure. Nadeln (aus Wasser) (F., WEICHHOLD, *B.* **41**, 1289). — Salz des N-Benzoyl-d-isoserins. Nadeln (aus Wasser) (F., J., *B.* **40**, 1063). — Salz des N-[4-Nitro-benzoyl]-d-serins. Nadeln (aus 50%igem Alkohol) (F., J., *B.* **39**, 2944). — Salz des N-Benzoyl-l-α-methyl-isoserins. Krystalle (aus Wasser) (KAY, *A.* **362**, 329).

Salze der Methylarsonsäure (Methylarsinsäure) (Bd. IV, S. 613): $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + CH_5O_3As$. Krystalle. F: 139—141° (unter Gelbfärbung); zersetzt sich bei höherer Temperatur (VITALI, *C.* **1905** I, 1699). Löslich in 2000 Tln. Wasser von 20°, 1000 Tln. Glycerin oder Chloroform, 500 Tln. Aceton, in 30 Tln. absol. Alkohol, 55 Tln. 90%igem Alkohol, 25 Tln. Methanol, fast unlöslich in Benzol, Äther und Petroläther. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + CH_5O_3As$. Krystalle. F: 151—154° (unter Braunfärbung); zersetzt sich bei höherer Temperatur (V.). Löslich in 600 Tln. Wasser von 19°, in 300 Tln. Essigester oder Aceton, in 140 Tln. Isoamylalkohol, 30 Tln. absolutem und 40 Tln. 90%igem Alkohol und in 10 Tln. Methanol, sehr schwer löslich oder unlöslich in Chloroform, Äther und Petroläther. — Salz der Arsanilsäure. Nadeln. F: 202° (Vereinigte chem. Werke, D. R. P. 203081; *C.* **1908** II, 1551; *Frdl.* **9**, 1057). Löslich in 635 Tln. Wasser, schwer löslich oder unlöslich in Äther, Petroläther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. — Salze des Methyl-äthyl-propyl-[4-sulfo-benzyl]-siliciums (Bd. XVI, S. 904): Neutrales Salz. Krystallaggregate (aus Benzol + Petroläther), wasserhaltige Nadeln (aus wäßr. Methanol). Schmelzpunkt der wasserfreien Verbindung: 172—173° (KIPPING, *Soc.* **91**, 742). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Essigester und wäßr. Aceton, unlöslich in Petroläther und Wasser. — Saures Salz. Krystalle (aus wasserfreiem Aceton). F: 207—208° (K.). — Salze des Äthyl-dipropyl-[4-sulfo-benzyl]-siliciums: Neutrales Salz. Nadeln (aus Essigester + Petroläther). F: 175° (MARSDEN, KIPPING, *Soc.* **93**, 206). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser. $[\alpha]_D$: —112,3° (Methanol; c = 8,6). — Saures Salz. Nadeln (aus wäßr. Methanol). F: 223—224° (M., K.). Löslich in Chloroform, unlöslich in Essigester, Aceton und Äther. — Salze des Äthyl-propyl-isobutyl-[4-sulfo-benzyl]-siliciums: Neutrales Salz. Nadeln (aus wäßr. Aceton). F: 168—171° (KIPPING, DAVIES, *Soc.* **95**, 77). Sehr leicht löslich in Alkohol, feuchtem Aceton, Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroläther. $[\alpha]_D$: —112,6° (Methanol; c = 2,4). — Saures Salz. Nadeln (aus wäßr. Aceton). Zersetzt sich von 200° an, schmilzt bei 212° (K., D., *Soc.* **95**, 78). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in wasserfreiem Aceton, unlöslich in Äthylacetat und Benzol. $[\alpha]_D$: —84,7° (Methanol; c = 2).

Salze des Phosphorsäure-mono-[4-oxy-tetrahydrofuryl-(3)-esters] (Bd. XVII, S. 154): $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_4H_9O_6P$. Krystalle (aus absol. Alkohol). Löslich in Aceton (CARRÉ, *A. ch.* [8] **5**, 393). — $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_4H_9O_6P + 3H_2O$. Nadeln (aus Alkohol). F: 138° (C.). 100 g Wasser von 15° lösen 0,112 g; löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Aceton. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_4H_9O_6P$. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 191° (C.). 100 g Wasser von 15° lösen 0,458 g; löslich in Aceton. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_4H_9O_6P + aq$. Nadeln (aus Alkohol). Verwittert an der Luft. Unlöslich in Aceton (C.). — Salz des Monophosphorsäureesters des Isomannids s. Bd. I, S. 541. — Salz der rechtsdrehenden α.α'-Oxido-α.β.β-trimethyl-glutarsäure (Bd. XVIII, S. 321) $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_8H_{12}O_5$. Prismen (aus 80%igem Alkohol). F: 205—206° (Zers.) (BALBIANO, *B.* **32**, 1022). — Salz der Isozuckersäure (Bd. XVIII, S. 364) $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_6H_8O_7 + H_2O$ (bei 105°). Prismen (aus Wasser). F: 207° (NEUBERG, WOLFF, *B.* **34**, 3846). Löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Aceton, Chloroform und Benzol. $[\alpha]_D$: —125° (Wasser; c = 1). — Salz der Mekonsäure (Bd. XVIII, S. 503) $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_7H_4O_7$. Krystalle (aus Wasser). Löslich in heißem Wasser (AUSTEN, *J.* **1873**, 807). — Salze des Methylencitronensäure-bis-[2-carboxy-phenylesters]: $2C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_{21}H_{16}O_{11}$. Mikrokrystallinisches oder amorphes

Pulver. Zersetzt sich bei 95° (SANTI, *C.* **1908** I, 1937). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_{21}H_{16}O_{11}$. Mikrokrystallinisches oder amorphes Pulver. Zersetzt sich bei 95° (S.). Unlöslich in Wasser, löslich in ca. 5 Tln. Alkohol und in ca. 1 Tl. Chloroform. — Salze des β-Isobutyl-α.γ-dicyan-glutaconsäure-imids: Gelbes Salz $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2C_{11}H_{11}O_2N_3 + 3H_2O$. Gelbe Nadeln (aus Wasser). Wird bei 130—150° ohne Farbänderung wasserfrei und nimmt das Krystallwasser an der Luft wieder auf (ZUBLENA, *C.* **1907** I, 482). Zersetzt sich bei ca. 282°. 1 Tl. löst sich in 2666,6 Tln. Wasser von 17,6°, in 520,8 Tln. Alkohol von 14,7° und in 152,8 Tln. siedendem Alkohol. Geht in wäßr. Suspension, namentlich in der Wärme und im Licht, in das farblose Salz über. — Farbloses Salz $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2C_{11}H_{11}O_2N_3$. Prismen. Färbt sich von 200° an gelb und zersetzt sich bei 283° (Z.). 1 Tl. löst sich in 8871 Tln. Wasser von 17,3° und in 216 g Wasser von 98°. Geht in alkoholischer oder in siedender wäßriger Lösung wieder in das gelbe Salz über.

Verbindung von Chinin mit Cinchonidin $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2C_{19}H_{22}ON_2$. Rhomboeder (HESSE, *A.* **243**, 138). Sehr schwer löslich in Äther. Geht beim Auflösen in verd. Alkohol in eine ebenfalls in Rhomboedern krystallisierende, cinchonidinreichere Verbindung über. Über Salze der Verbindung $C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2C_{19}H_{22}ON_2$ vgl. HE., *A.* **243**, 139. — Verbindung von Chinin mit Hydrochinidin $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_{20}H_{26}O_2N_2 + 2^1/_2H_2O$. Nadeln (aus Äther oder Alkohol) (HE., *A.* **243**, 146). Fast unlöslich in Wasser. Wird durch Säuren in die Komponenten zerlegt. — Verbindung von Chinin mit Cuprein, „Homochinin" $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_{19}H_{22}O_2N_2 + 4H_2O$. *B.* Durch Auflösen von je 1 Mol Chinin und Cuprein in verd. Schwefelsäure und Ausfällen mit Ammoniak (HE., *A.* **226**, 242; **230**, 71; vgl. HOWARD, HODGKIN, *Soc.* **41**, 67; WHIFFEN, *Pharm. J.* [3] **12**, 497; PAUL, COWNLEY, *Pharm. J.* [3] **12**, 497; **15**, 221, 729; HE., *A.* **225**, 98). Nadeln oder Tafeln (aus Äther). Schmilzt wasserfrei bei 176—177° (HE., *A.* **225**, 101; **230**, 71). In Äther etwas schwerer löslich als Chinin; leicht löslich in Chloroform und Alkohol, schwerer in Benzol, sehr schwer in Petroläther (HE., *A.* **225**, 101). Zeigt in mineralsaurer Lösung dasselbe Drehungsvermögen wie Chinin (HE., *A.* **225**, 104). Über Salze der Verbindung von Chinin mit Cuprein vgl. HOW., HOD.; HE., *A.* **225**, 102. — Verbindungen von Chinin mit Chinidin: $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2^1/_2H_2O$. Krystalle (aus feuchtem Äther) (WOOD, BARRET, *Chem. N.* **48**, 4; vgl. HESSE, *A.* **243**, 146). — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_{20}H_{24}O_2N_2 + 3H_2O$. Krystalle (aus verd. Alkohol) (W., B.). Gibt im Schwefelsäure-Exsiccator $^1/_2$ H_2O ab. — $C_{20}H_{24}O_2N_2 + C_{20}H_{24}O_2N_2 + 2H_2O + C_6H_6$. Krystalle (aus feuchtem Benzol) (W., B.).

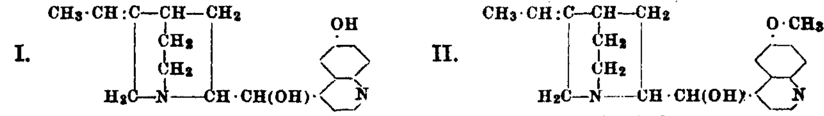
Umwandlungsprodukte unbekannter Konstitution aus Chinin.

Verbindung $C_{20}H_{24}ON_2S$. *B.* Beim Erhitzen von wasserfreiem Chinin mit Schwefel auf 142—145° (VALENTINER & SCHWARZ, D. R. P. 214559; *C.* **1909** II, 1510; *Frdl.* **9**, 1022). — Gelblich. Färbt sich bei 120° unter Sintern bräunlich und schmilzt bei 135°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, Chloroform und Aceton, unlöslich in Äther. Bildet mit Säuren schwer krystallisierbare Salze.

Verbindung $C_{20}H_{26}O_7N_2S_2$. *B.* Man leitet Schwefeldioxyd in eine eisgekühlte wäßrige Suspension von Chinin ein und läßt mehrere Wochen stehen (KOENIGS, SCHÖNEWALD, *B.* **35**, 2990). — Krystalle mit 1 H_2O. Das Calciumsalz ist linksdrehend.

Apochinin $C_{19}H_{22}O_2N_2$, Formel I, s. S. 504.

Isochinin und Pseudochinin $C_{20}H_{24}O_2N_2$, Formel II, s. S. 505.



Chinotoxin, Chinicin $C_{20}H_{24}O_2N_2$, Formel III, s. Syst. No. 3635.

Cuprein-äthyläther, Chinäthylin $C_{21}H_{26}O_2N_2$, Formel IV. *B.* Beim Erhitzen von Cuprein mit Äthylnitrat in Natriumäthylat-Lösung im Rohr auf 100° (GRIMAUX, ARNAUD, *Bl.* [3] **7**, 308). — Amorph. F: 160°. Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform. $[\alpha]_D$: —169,4° (absol. Alkohol). Bildet ein in Nadeln krystallisierendes Hydrat. — $C_{21}H_{26}O_2N_2 + 2HCl$. Krystalle. Leicht löslich in Wasser. — $2C_{21}H_{26}O_2N_2 + H_2SO_4 + H_2O$. Blätter.

F: 224—225°. Löst sich bei 15° in 397 Tln. Wasser. — $C_{21}H_{26}O_2N_2 + H_2SO_4 + 8H_2O$. Prismen. Löslich bei 19° in 51 Tln. Wasser; leicht löslich in siedendem Wasser.

Cuprein-propyläther, Chinopropylin $C_{22}H_{28}O_2N_2 = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_2\cdot C_2H_5)N$. *B.* Beim Erhitzen von Cuprein mit Propylnitrat und Natriumpropylat in Propylalkohol im Rohr auf 110° (GRIMAUX, ARNAUD, *Bl.* [3] 7, 310). — Pulver. F: 164°. Bildet ein in Nadeln krystallisierendes Hydrat. — $2C_{22}H_{28}O_2N_2 + H_2SO_4 + 1^1/_2H_2O$. Nadeln. F: 223—224°. Löslich bei 13° in 454 Tln. Wasser.

Cuprein-isopropyläther, Chinoisopropylin $C_{22}H_{28}O_2N_2 = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5[O\cdot CH(CH_3)_2]N$. *B.* Aus Cuprein und Isopropylnitrat, analog dem Cupreinpropyläther (GRIMAUX, ARNAUD, *Bl.* [3] 7, 311). — F: 154°. — $2C_{22}H_{28}O_2N_2 + H_2SO_4 + H_2O$. Nadeln oder Warzen. Löslich bei 10° in 367 Tln. Wasser.

Cuprein-isoamyläther, Chinisoamylin $C_{24}H_{32}O_2N_2 = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot C_5H_{11})N$. *B.* Beim Erhitzen von Cuprein mit Isoamylchlorid und Natriumisoamylat in Isoamylalkohol auf 105° (GRIMAUX, ARNAUD, *Bl.* [3] 7, 311). — Amorph. F: 166,5—167°. — $2C_{24}H_{32}O_2N_2 + H_2SO_4 + 2H_2O$. Nadeln. Löslich bei 11,5° in 4170 Tln. Wasser. Sehr leicht löslich in Alkohol.

O-Acetyl-chinin $C_{22}H_{26}O_3N_2 = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Beim Erwärmen von Chinin mit Essigsäureanhydrid auf 60—80° (HESSE, *A.* **205**, 317; vgl. BECKETT, WRIGHT, *Soc.* **29**, 657). Beim Erhitzen von Chinin mit Phenylacetat oder [4-Nitrophenyl]-acetat auf 130° (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 128116; *C.* **1902** I, 548; *Frdl.* **6**, 1131). Beim Behandeln von Chinin mit Alkyl- oder Aryl-magnesiumhalogeniden in Äther oder Äther + Benzol und nachfolgenden Kochen der entstandenen Chinin-magnesiumhalogenide mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 178172, 178173; *C.* **1906** II, 1792; *Frdl.* **8**, 1178, 1179). — Krystallisiert aus gewöhnlichem Äther in Prismen vom Schmelzpunkt 108° (HESSE); aus wasserfreiem Äther oder Ligroin krystallisiert schmilzt es bei 116—117° und ist fast geschmacklos (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 134370; *C.* **1902** II, 918; *Frdl.* **6**, 1134). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwerer in Äther; leicht löslich in verd. Säuren (HESSE). Die Lösungen in verd. Essigsäure und Schwefelsäure fluorescieren blau (HESSE). $[\alpha]_D^{15}$: —54,3° (97%iger Alkohol; p = 2), —114,8° (1 Mol Acetylchinin + 3 Mol HCl in Wasser; c = 2) (HESSE). — Wird beim Kochen mit alkoh. Kalilauge in Chinin und Essigsäure gespalten (HESSE). Die alkoh. Lösung wird durch Einw. von Chlorwasser und überschüssigem Ammoniak intensiv dunkelgrün (HESSE; B., W.). — $C_{22}H_{26}O_3N_2 + 2HCl + 2AuCl_3 + H_2O$. Gelber, krystallinischer Niederschlag (HESSE). — $C_{22}H_{26}O_3N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelber, amorpher Niederschlag; schwer löslich in kaltem Wasser und in verd. Säuren (HESSE).

O.O-Diacetyl-cuprein $C_{23}H_{26}O_4N_2 = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_9H_5(O\cdot CO\cdot CH_3)N$. *B.* Beim Erwärmen von Cuprein mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf 85° (HESSE, *A.* **230**, 63). — Tafeln (aus Äther). F: 88°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr leicht in Chloroform. Leicht löslich in verd. Säuren. — Die alkoh. Lösung wird beim Behandeln mit Chlorwasser und Ammoniak dunkelgrün. Wird beim Behandeln mit überschüssigen Alkalilaugen in Cuprein und Essigsäure gespalten. — $C_{23}H_{26}O_4N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 3H_2O$. Gelber, amorpher Niederschlag. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

O-Propionyl-chinin $C_{23}H_{28}O_3N_2 = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_2H_5)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Beim Erwärmen von salzsaurem Chinin mit Propionsäureanhydrid auf 60—80° (HESSE, *A.* **205**, 358). — Prismen (aus Äther). F: 129° (unkorr.). Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol und Äther, sehr schwer in Wasser. Die Lösung in überschüssiger verdünnter Schwefelsäure fluoresciert blau. $[\alpha]_D^{15}$: —108,8° (1 Mol Propionylchinin + 3 Mol HCl in Wasser; c = 2). — $C_{23}H_{28}O_3N_2 + 2HCl + 2AuCl_3 + 2H_2O$. Gelber Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser. — $C_{23}H_{28}O_3N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelorangefarbene Prismen.

O-Isovaleryl-chinin $C_{25}H_{32}O_3N_2 = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH[O\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CH_3)_2]\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Beim Erhitzen von bei 125° getrocknetem Chinin mit Isovalerylchlorid im Wasserbad (WENDT, D. R. P. 83530; *Frdl.* **4**, 1243). Beim Erwärmen von Chinin mit Isovaleriansäureester oder Isovaleriansäureanhydrid oder von Salzen des Chinins mit Isovaleriansäure-Salzen (W.). — Amorph, hygroskopisch. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und überschüssigen Säuren. Die Lösungen der sauren Salze fluorescieren. — Verbindet sich mit Salicylsäure in Äther zu einer aus Alkohol in Tafeln krystallisierenden Verbindung [F: 202°; ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr schwer in Wasser und Äther; geschmacklos]. Gibt die Thalleiochin-Reaktion.

O-[α-Brom-isovaleryl]-chinin $C_{25}H_{31}O_3N_2Br = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH[O\cdot CO\cdot CHBr\cdot CH(CH_3)_2]\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Beim Erhitzen von Chinin mit α-Brom-isovalerylchlorid (Bd. II, S. 317) oder α-Brom-isovalerylbromid (Ergw. Bd. II, S. 138) auf 120° (KNOLL & Co., D. R. P. 200063; *C.* **1908** II, 463; *Frdl.* **9**, 1023). — Amorph, hellgelb. Leicht löslich in Methanol und Alkohol, schwerer in Benzol und Toluol, sehr schwer in Ligroin und Äther.

O-Benzoyl-chinin $C_{27}H_{28}O_3N_2 = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Aus Chinin und überschüssigem Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (SCHÜTZENBERGER, *A.* **108**, 352; WUNSCH, *A. ch.* [7] **7**, 127). Beim Erhitzen von Chinin mit Benzoesäure-phenylester oder -o-tolylester auf 130—140° (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 128116; *C.* **1902** I, 548; *Frdl.* **6**, 1131). Beim Behandeln von Chinin mit Alkyl- oder Aryl-magnesiumhalogeniden in Äther oder Äther + Benzol und nachfolgenden Kochen der entstandenen Chinin-magnesiumhalogenide mit Benzoylchlorid in Benzol (Chininfabr. Z. & Co., D. R. P. 178172, 178173; *C.* **1906** II, 1792; *Frdl.* **8**, 1178, 1179). — Prismen (aus Äther). Monoklin (sphenoidisch) (WYRUBOW, *A. ch.* [7] **7**, 129; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 937). F: 139° (WU.). Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Wasser; löslich in Mineralsäuren (WU.). Die wäßr. Lösungen der Salze fluorescieren (WU.). $[\alpha]_D^{17}$: +121,6° (in absol. Alkohol; p = 1), +100,8° (1 Mol Benzoylchinin + 2 Mol HCl in Wasser; p = 1) (WU.). — $C_{27}H_{28}O_3N_2 + HCl + \frac{1}{2} H_2O$. Prismen. Monoklin (sphenoidisch) (WY., *A. ch.* [7] **7**, 135; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 937). Schmilzt wasserfrei bei 226° (WU.). 100 Tle. kaltes Wasser lösen 0,8 Tle. Substanz; leicht löslich in Alkohol (WU.). — $C_{27}H_{28}O_3N_2 + 2HCl + C_2H_5\cdot OH$. Prismen (aus Alkohol). Monoklin (sphenoidisch) (WY., *A. ch.* [7] **7**, 139; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 938). Verliert oberhalb 120° 1 Mol Chlorwasserstoff; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (WU.). — $C_{27}H_{28}O_3N_2 + HBr + \frac{1}{2} H_2O$. Prismen. Monoklin (sphenoidisch) (WY., *A. ch.* [7] **7**, 137; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 937). Sehr schwer löslich in Wasser (WU.). — $C_{27}H_{28}O_3N_2 + 2HCl + PtCl_4$ (SCH.). — Succinat $2C_{27}H_{28}O_3N_2 + C_4H_6O_4 + 16H_2O$. Prismen. Sehr schwer löslich in Wasser (WU.). — Tartrat $2C_{27}H_{28}O_3N_2 + C_4H_6O_6 + 18H_2O$. Nadeln und Prismen. Löslich in 1600 Tln. kaltem Wasser (WU.). — Bitartrat $C_{27}H_{28}O_3N_2 + C_4H_6O_6 + 3H_2O$. Prismen. Leicht löslich in Alkohol. Wird durch heißes Wasser in das einfache Tartrat und Weinsäure zerlegt (WU.). — Salicylat $C_{27}H_{28}O_3N_2 + C_7H_6O_3$. Blätter (aus verd. Alkohol). Unlöslich in Wasser (WU.).

O-Cinnamoyl-chinin $C_{29}H_{30}O_3N_2 = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(O\cdot CO\cdot CH:CH\cdot C_6H_5)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Beim Erhitzen von Chinin mit Zimtsäurephenylester auf 120—130° (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 128116; *C.* **1902** I, 548; *Frdl.* **6**, 1131). Aus Chinin und Zimtsäurechlorid in Benzol (KALLE & Co., D. R. P. 131595; *C.* **1902** I, 1382; *Frdl.* **6**, 1135). — Nadeln (aus Äther). F: 111° (Chininfabr. Z. & Co.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser und Ligroin (Chininfabr. Z. & Co.). — $C_{29}H_{30}O_3N_2 + HCl$. Geschmacklose Nadeln (aus Wasser). F: 235—236° (K. & Co.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (K. & Co.). Wirkt antipyretisch (K. & Co.).

O.O'-Succinyl-di-chinin $C_{44}H_{50}O_6N_4$ = $\begin{array}{l} CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH[NC_7H_{11}(CH:CH_2)]\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N \\ CH_2\cdot CO\cdot O\cdot CH[NC_7H_{11}(CH:CH_2)]\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N \end{array}$. *B.* Beim Erhitzen von Chinin mit Bernsteinsäurediphenylester auf 130—140° (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 128116; *C.* **1902** I, 548; *Frdl.* **6**, 1131). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 97°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform.

Chinin-O-carbonsäure-methylester $C_{22}H_{26}O_4N_2 = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(O\cdot CO\cdot O\cdot CH_3)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Aus Chinin und Chlorameisensäuremethylester in methylalkoholisch-wäßriger Natronlauge unter Kühlung (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 91370; *Frdl.* **4**, 1242). — F: 123°.

Chinin-O-carbonsäure-äthylester, Euchinin $C_{23}H_{28}O_4N_2 = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(O\cdot CO\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Durch Einw. von Chlorameisensäureäthylester auf Chinin für sich, in Benzol oder alkoholisch-wäßriger Natronlauge (v. NOORDEN, *C.* **1897** I, 182; Chininfabr. Zimmer & Co., D. R. P. 91370; *Frdl.* **4**, 1242) oder auf die Salze des Chinins in Benzol oder Pyridin + Benzol (Chininfabr. Z. & Co., D. R. P. 118352, 123748; *C.* **1901** I, 652; **1901** II, 796; *Frdl.* **6**, 1126, 1127). Beim Erhitzen von Chinin mit Kohlensäure-äthyl-phenyl-ester auf 110—120° (Chininfabr. Z. & Co., D. R. P. 128116; *C.* **1902** I, 548; *Frdl.* **6**, 1131). Beim Behandeln von Chinin mit Alkyl- oder Arylmagnesiumhalogeniden in Äther oder Äther + Benzol und nachfolgenden Kochen der entstandenen Chinin-magnesiumhalogenide mit Chlorameisensäureäthylester in Äther (Chininfabr. Z. & Co., D. R. P. 178172, 178173; *C.* **1906** II, 1792; *Frdl.* **8**, 1178, 1179). — Geschmacklose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 95° (v. N.; Chininfabr. Z. & Co., D. R. P. 91370). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwer in Wasser; die Lösungen in Schwefelsäure und Salpetersäure fluorescieren blau (v. N.; Chininfabr. Z. & Co., D. R. P. 91370). — $C_{23}H_{28}O_4N_2 + HI$. Krystalle. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (*C.* **1907** I, 1449). — $C_{23}H_{28}O_4N_2 + H_2SO_4 + 8H_2O$ (TAGLIAVINI, *C.* **1909** I, 1556). — Salicylat. Krystalle (aus Alkohol). F: 195—196° (CESARIS, *C.* **1904** I, 732). Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Äther und Benzol, löslich in siedendem Alkohol, sehr leicht in Chloroform. — Salz der Guajacolsulfonsäure.

Pulver von schwach bitterem Geschmack. F: 84°. Löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther (T.).

Chinin-O-carbonsäure-phenylester $C_{27}H_{28}O_4N_2$ = $NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(O\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_5)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Beim Erhitzen von Chinin mit Diphenylcarbonat auf 130° (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 117095; *C.* **1901** I, 236; *Frdl.* **6**, 1127). — Krystalle (aus Äther und Ligroin). F: 129°.

Chinin-O-carbonsäure-[4-nitro-phenyl]-ester $C_{27}H_{27}O_6N_3$ = $NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(O\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NO_2)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Analog dem Chinin-O-carbonsäure-phenylester (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 117095; *C.* **1901** I, 236; *Frdl.* **6**, 1127). — Krystalle (aus Äther). F: 187°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, schwerer in Äther. Die schwefelsaure Lösung fluoresciert grün.

Chinin-O-carbonsäure-benzylester $C_{28}H_{30}O_4N_2$ = $NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(O\cdot CO\cdot O\cdot CH_2\cdot C_6H_5)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Aus wasserfreiem salzsaurem Chinin und Chlorameisensäurebenzylester in Benzol auf dem Wasserbad (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 118352; *C.* **1901** I, 652; *Frdl.* **6**, 1126). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 110°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform.

Chinin-O-carbonsäure-thymylester $C_{31}H_{36}O_4N_2$ = $NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH[O\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot CH(CH_3)_2]\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Beim Erhitzen von Chinin mit Kohlensäuredithymylester auf ca. 130° (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 117095; *C.* **1901** I, 236; *Frdl.* **6**, 1127). — Geschmacklose Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 186°. — Salicylat $C_{31}H_{36}O_4N_2 + C_7H_6O_3$. Blättchen (aus Alkohol). F: 172°. Sehr schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in Alkohol.

Chinin-O-carbonsäure-[2-oxy-phenyl]-ester $C_{27}H_{28}O_5N_2$ = $NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(O\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Beim Erhitzen von Chinin mit überschüssigem Brenzcatechincarbonat (Bd. XIX, S. 112) auf 130° (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 117095; *C.* **1901** I, 236; *Frdl.* **6**, 1127). — Geschmacklose Nadeln. F: 184—185°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform. — $C_{27}H_{28}O_5N_2 + H_2SO_4$. Krystalle (aus verd. Alkohol). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser.

Chinin-O-carbonsäure-[4-acetamino-phenyl]-ester $C_{29}H_{31}O_5N_3$ = $NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(O\cdot CO\cdot O\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Beim Kochen von Chinin mit Bis-[4-acetamino-phenyl]-carbonat in Xylol (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 117095; *C.* **1901** I, 236; *Frdl.* **6**, 1127). — Geschmacklose Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 184°. Sehr schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in Alkohol und Chloroform. — Salicylat $C_{29}H_{31}O_5N_3 + C_7H_6O_3$. Krystalle (aus Alkohol). F: 174°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther.

O.O'-Carbonyl-di-chinin, Kohlensäureester des Chinins, Aristochin $C_{41}H_{46}O_5N_4$ = $CO\{O\cdot CH\cdot[NC_7H_{11}(CH:CH_2)]\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N\}_2$. *B.* Beim Einleiten von Phosgen in eine Lösung von wasserfreiem Chinin in Chloroform oder Pyridin unter Kühlung (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 105666; *C.* **1900** I, 319; *Frdl.* **5**, 773). Beim Erhitzen von 2 Mol Chinin mit 1 Mol Diphenylcarbonat auf 120—130° (Chininfabr. Z. & Co., D. R. P. 134307, 134308; *C.* **1902** II, 866, 867; *Frdl.* **6**, 1129, 1130). — Geschmacklose Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 186,5° (Chininfabr. Z. & Co., D. R. P. 105666), 189° (EICHENGRÜN, *C.* **1902** II, 1387). Unlöslich in Wasser, Benzin und Äther, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform; die schwefelsaure Lösung fluoresciert grünblau (Chininfabr. Z. & Co., D. R. P. 105666). — Gibt beim Erhitzen mit verd. Alkalilaugen oder beim Stehenlassen oder Erwärmen mit Säuren Chinin (Chininfabr. Z. & Co., D. R. P. 105666). — Salze: Chininfabr. Z. & Co., D. R. P. 105666. — $C_{41}H_{46}O_5N_4 + 2HCl$. — $C_{41}H_{46}O_5N_4 + 2HBr$. — $C_{41}H_{46}O_5N_4 + H_2SO_4$. — Neutrales Salicylat $C_{41}H_{46}O_5N_4 + 2C_7H_6O_3$. — Saures Salicylat $C_{41}H_{46}O_5N_4 + 4C_7H_6O_3$.

Chinin-O-carbonsäurechlorid $C_{21}H_{23}O_3N_2Cl$ = $NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(O\cdot COCl)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Aus wasserfreiem Chinin und Phosgen in Benzol unter Kühlung (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 90848; *C.* **1901** I, 600; *Frdl.* **4**, 1240). — Geschmacklose Nadeln (aus Alkohol). F: 187—188°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Wasser, leicht löslich in Chloroform. Die Lösung in verd. Schwefelsäure fluoresciert blau.

Chinin-O-carbonsäureamid $C_{21}H_{25}O_3N_3$ = $NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(O\cdot CO\cdot NH_2)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Beim Erhitzen von Chinin mit Carbamidsäure-phenylester in Xylol auf 130° bis 140° (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 128116; *C.* **1902** I, 548; *Frdl.* **6**, 1131). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 210°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, unlöslich in Petroläther.

Chinin-O-carbonsäure-anilid, O-Anilinoformyl-chinin $C_{27}H_{29}O_3N_3$ = $NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Beim Erhitzen von wasserfreiem Chinin

mit Phenylisocyanat auf 190° (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 109259; *C.* **1900** II, 404; *Frdl.* **5**, 775). — Weißes Pulver. F: ca. 100°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Wasser und Ligroin.

Chinin-O-carbonsäure-[4-äthoxy-anilid], Chinaphenin $C_{29}H_{33}O_4N_3 = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(O\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Beim Behandeln von 2 Mol Phenetidin mit 1 Mol Phosgen in Benzol unter Kühlung und nachfolgenden Versetzen der Lösung des entstandenen [4-Äthoxy-phenyl]-carbamidsäurechlorids mit Chinin (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 109259; *C.* **1900** II, 404; *Frdl.* **5**, 775). — Pulver. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, sehr schwer in Ligroin und Wasser (Chininfabr. Z. & Co.). — Wird beim Erwärmen mit alkoh. Natronlauge in Chinin und p-Phenetidin gespalten (Chininfabr. Z. & Co.). — Gibt beim Behandeln mit Wismutchlorid in Aceton einen gelben Niederschlag [unlöslich in Aceton und Alkohol; leicht löslich in Salzsäure und Salpetersäure] (VANINO, HARTL, *Ar.* **244**, 219).

O-Salicoyl-chinin $C_{27}H_{28}O_4N_2 = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Beim Erhitzen von Chinin oder seinen Salzen mit Salicylsäure-phenylester auf 140—150° (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 128116, 129452, 131723; *C.* **1902** I, 548, 790, 1428; *Frdl.* **6**, 1131, 1133). Aus Chinin beim Erhitzen mit „Tetrasalicylid" (Bd. X, S. 62) oder Disalicylid (Bd. XIX, S. 171) in Chloroform unter Druck auf 150° oder beim Behandeln mit Salicylsäurechlorid in Chloroform (BAYER & Co., D. R. P. 137207; *C.* **1903** I, 110; *Frdl.* **7**, 695). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 140° (Chininfabr. Z. & Co.; B. & Co.). Unlöslich in Wasser und Benzin, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform (Chininfabr. Z. & Co.). — Salicylsaures Salz, Rheumatin $C_{27}H_{28}O_4N_2 + C_7H_6O_3$. Geschmacklose Nadeln. F: 179°; schwer löslich in Wasser (MERCK, *C.* **1902** I, 782). Über die Verwendung als Heilmittel vgl. LITTEN, *C.* **1902** I, 221. — $C_{27}H_{28}O_4N_2 + C_7H_6O_3 + 2BiCl_3$. Nadeln; unlöslich in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol; leicht löslich in Salzsäure und Salpetersäure; ist beständig gegen Kochen mit Wasser oder Kalilauge (VANINO, HARTL, *Ar.* **244**, 219).

O-Anisoyl-chinin $C_{28}H_{30}O_4N_2 = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Beim Erhitzen von Chinin mit Anissäure-phenylester auf 120—130° (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 131723; *C.* **1902** I, 1428; *Frdl.* **6**, 1133). — Nadeln (aus Äther). F: 87—88°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform.

Chininschwefelsäure („Chininsulfonsäure") $C_{20}H_{24}O_5N_2S$, Formel I. Zur Konstitution vgl. GIEMSA, OESTERLIN, *B.* **64** [1931], 58, 59. — *B.* Aus „Chinintetrasulfat" und Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur (HESSE, *A.* **267**, 141). — Prismen mit 1 H_2O (aus verd. Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 209° (Zers.) (H.). Sehr schwer löslich in heißem Wasser, etwas leichter in heißem Alkohol (H.). $[\alpha]_D^{15}$: —182° (1 Mol Chininschwefelsäure + 3 Mol HCl in Wasser; c = 2) (H.). — $2C_{20}H_{24}O_5N_2S + 2HCl + PtCl_4 + 8H_2O$. Nadeln (H.).

I. $CH_2:CH\cdot HC—CH—CH_2$; CH_2; CH_2; $H_2C—N—CH\cdot CH(O\cdot SO_3H)\cdot$ [Chinolinrest mit $O\cdot CH_3$ und N]

II. $CH_3\cdot CH(O\cdot SO_3H)\cdot HC—CH—CH_2$; CH_2; CH_2; $H_2C—N—CH\cdot CH(OH)\cdot$ [Chinolinrest mit $O\cdot CH_3$ und N]

Eine von SCHÜTZENBERGER, *A.* **108**, 353; HESSE, *A.* **267**, 140; Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 152174; *C.* **1904** II, 166; *Frdl.* **7**, 697 aus Chinin und konz. Schwefelsäure erhaltene Verbindung $C_{20}H_{24}O_5N_2S$ ist von GIEMSA, OESTERLIN, *B.* **64** [1931], 58, 60 als Oxydihydrochininschwefelsäure der Formel II erkannt worden und Syst. No. 3553 abgehandelt.

Neutraler Phosphorsäureester des Chinins, O.O'.O''-Phosphoryl-tri-chinin $C_{60}H_{69}O_7N_6P = PO\{O\cdot CH[NC_7H_{11}(CH:CH_2)]\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N\}_3$. *B.* Bei kurzem Kochen von 6 Mol Chinin mit 1 Mol Phosphoroxychlorid in Benzol (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 115920; *C.* **1900** II, 1189; *Frdl.* **6**, 1136). — Krystalle (aus Chloroform). F: 260° (Zers.). Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther, leichter in Chloroform. Leicht löslich in verd. Säuren.

Cuprein-Chld-hydroxymethylat $C_{20}H_{26}O_3N_2 = (HO)(CH_3)NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(OH)N$. *B.* Das Jodid entsteht beim Stehenlassen von Cuprein mit Methyljodid in Alkohol (HESSE, *A.* **230**, 66). — Chlorid $C_{20}H_{25}O_2N_2\cdot Cl$. *B.* Beim Behandeln des Jodids mit Silberchlorid in heißem Wasser (H.). Farblose Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser mit gelber Farbe. Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelbraunrot, durch wenig Chlor und überschüssiges Ammoniak dunkelgrün. — Jodid $C_{20}H_{25}O_2N_2\cdot I$. Farblose Nadeln (aus

Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Sehr leicht löslich in Säuren und Alkalilaugen. Ist beständig gegen siedende Alkalilaugen. — Sulfat $(C_{20}H_{25}O_2N_2)_2SO_4$. Farblose Nadeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. — $C_{20}H_{25}O_2N_2\cdot Cl + HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Orangefarbener, krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser.

Chinin-Chld-hydroxymethylat $C_{21}H_{28}O_3N_2$ = $(HO)(CH_3)NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. Zur Konstitution vgl. Skraup, Konek v. Norwall, *M.* **15**, 37. — *B.* Das Jodid entsteht beim Aufbewahren von Chinin mit Methyljodid in Alkohol oder Äther (Strecker, *A.* **91**, 164; Hesse, *B.* **28**, 1298). Das Chlorid entsteht beim Behandeln des Jodids mit Silbernitrat und Natriumchlorid (Claus, Mallmann, *B.* **14**, 77). — Krystallinische Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther; die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch (H.). — Chlorid $C_{21}H_{27}O_2N_2\cdot Cl$. Nadeln mit 1 H_2O. Ist triboluminescent (Trautz, *Ph. Ch.* **53**, 61). F: 181—182° (C., M.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (C., M.). — Bromid $C_{21}H_{27}O_2N_2\cdot Br$. Nadeln mit 1 H_2O. F: 124—126° (C., M.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — Jodid $C_{21}H_{27}O_2N_2\cdot I$. Nadeln mit 1 oder 2 H_2O (aus Wasser). Ist triboluminescent (Trautz, *Ph. Ch.* **53**, 61). Beginnt bei 210—215° sich zu zersetzen und schmilzt unter Zersetzung bei 233—236° (C., M.). Sehr schwer löslich in Äther und Chloroform, schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol (C., M.). — $C_{21}H_{27}O_2N_2\cdot I + 2I$. Schwarze, diamantglänzende Nadeln. F: 159—160° (Jörgensen, *J. pr.* [2] **3**, 145). — Sulfat $(C_{21}H_{27}O_2N_2)_2SO_4 + 6H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (H.). — $2C_{21}H_{27}O_2N_2\cdot I + H_2SO_4 + 4I$. Rotbraune Nadeln (J., *J. pr.* [2] **14**, 261). Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Chloroform und Äther. — $2C_{21}H_{27}O_2N_2\cdot I + H_2SO_4 + 6I$. Braune Blätter. Ziemlich schwer löslich in siedendem Alkohol (J., *J. pr.* [2] **14**, 262). — $2C_{21}H_{27}O_2N_2\cdot I + H_2SO_4 + 7I$. Fast schwarze Tafeln. Schwer löslich in siedendem Alkohol (J., *J. pr.* [2] **14**, 263). — $2C_{21}H_{27}O_2N_2\cdot I + H_2SO_4 + 9I$. Fast schwarze Nadeln. Schwer löslich in siedendem Alkohol (J., *J. pr.* [2] **14**, 265). — $2C_{21}H_{27}O_2N_2\cdot I + 2C_2H_2O_4 + 5I$(?). Schwarze Prismen (J., *J. pr.* [2] **15**, 76). — $C_{21}H_{27}O_2N_2\cdot I + C_2H_2O_4 + 3I$(?). Diamantglänzende, schwarze Prismen (J., *J. pr.* [2] **15**, 77). — Carbonat $(C_{21}H_{27}O_2N_2)_2CO_3 + 4H_2O$. Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (H.). — $C_{21}H_{27}O_2N_2\cdot Cl + HCl + PtCl_4$. Gelbrote Prismen (C., M.).

O-Benzoyl-chinin-Chld-hydroxymethylat $C_{28}H_{32}O_4N_2$ = $(HO)(CH_3)NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. — Jodid $C_{28}H_{31}O_3N_2\cdot I$. *B.* Aus O-Benzoyl-chinin und Methyljodid in Alkohol (Wunsch, *A. ch.* [7] **7**, 142). Prismen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser.

Cuprein-bis-hydroxymethylat $C_{21}H_{30}O_4N_2$ = $(HO)(CH_3)NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(OH)N(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Dijodid entsteht beim Erhitzen von Cuprein mit überschüssigem Methyljodid in Methanol im Rohr auf 80—100° (Hesse, *A.* **266**, 243). — Dijodid $C_{21}H_{28}O_2N_2I_2$. Rotgelbe Blätter mit 5 H_2O (H., *A.* **230**, 69) oder Prismen mit 3 H_2O (aus Wasser) (H., *A.* **266**, 243). F: ca. 210° (Zers.) (H., *A.* **266**, 243). Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser; leicht löslich in Säuren und Alkalilaugen (H., *A.* **230**, 69). — $C_{21}H_{28}O_2N_2Cl_2 + PtCl_4$. Orangefarbener Niederschlag. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (H., *A.* **266**, 243).

Chinin-bis-hydroxymethylat $C_{22}H_{32}O_4N_2$ = $(HO)(CH_3)NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N(CH_3)\cdot OH$. *B.* Das Dijodid entsteht beim Erhitzen von Cuprein mit überschüssigem Methyljodid und Natriummethylat in Methanol im Rohr auf 105° (Grimaux, Arnaud, *Bl.* [3] **7**, 306; vgl. Hesse, *A.* **266**, 244). Das Dijodid entsteht ferner aus Chinin beim Kochen mit überschüssigem Methyljodid und Natriummethylat in Methanol oder beim Erhitzen mit Methyljodid in Methanol im Rohr auf 80—100° (H., *A.* **266**, 241) oder aus Chinin-Chld-jodmethylat beim Kochen mit Methyljodid in Alkohol (Claus, Mallmann, *B.* **14**, 77). — Dijodid $C_{22}H_{30}O_2N_2I_2$. Gelbe Tafeln mit 3 H_2O (aus Wasser). F: 167—168° (Zers.) (G., A.), 158—162° (Zers.) (H.). $[\alpha]_D^{18}$: —151° (0,2n-Schwefelsäure; c = 2) (G., A.). Löslich in verd. Schwefelsäure mit blauer Fluorescenz (G., A.). Wird beim Behandeln mit Natronlauge zersetzt (H.). — $C_{22}H_{30}O_2N_2Cl_2 + 2AuCl_3$. Gelber Niederschlag. Zersetzt sich oberhalb 100° (H.). Schwer löslich in Wasser. — $C_{22}H_{30}O_2N_2Cl_2 + PtCl_4 + 2H_2O$. Dunkelgelber, krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Wasser (H.).

O-Benzoyl-chinin-bis-hydroxymethylat $C_{29}H_{36}O_5N_2$ = $(HO)(CH_3)NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N(CH_3)\cdot OH$. — Dijodid $C_{29}H_{34}O_3N_2I_2$. *B.* Aus O-Benzoyl-chinin und überschüssigem Methyljodid in Methanol auf dem Wasserbad (Wunsch, *A. ch.* [7] **7**, 143). Krystalle mit 5 H_2O (aus Wasser), gelbrote Prismen mit 1 CH_4O (aus Methanol) oder Krystalle mit 1 C_2H_6O (aus Alkohol).

Chinin-Chld-hydroxyäthylat $C_{22}H_{30}O_3N_2$ = $(HO)(C_2H_5)NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. Zur Konstitution vgl. Skraup, Konek v. Norwall, *M.* **15**, 37. — *B.* Das Jodid entsteht beim Aufbewahren von Chinin mit Äthyljodid in Alkohol oder Äther (Strecker, *A.* **91**, 163; Howard, *Soc.* **26**, 1180) oder beim Erhitzen mit Äthyljodid im Rohr auf 100°

(JÖRGENSEN, *J. pr.* [2] **3**, 146). — Chlorid $C_{22}H_{29}O_2N_2\cdot Cl$. *B.* Beim Behandeln des Jodids mit Silbernitrat- und Kochsalz-Lösung (ST.). Nadeln mit $3H_2O$. $[\alpha]_D$: —122° (Wasser; c = 4) (Ho.). — Bromid $C_{22}H_{29}O_2N_2\cdot Br + 2H_2O$. Krystalle (aus Alkohol + Äther). $[\alpha]_D$: —117° (in Wasser; c = 4 oder in Alkohol; c = 2) (Ho.). — Jodid $C_{22}H_{29}O_2N_2\cdot I$. Krystalle mit $1H_2O$ (aus Wasser). Rhombisch (bisphenoidisch) (HJORTDAHL, *J.* **1882**, 1109; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 931). Schmeckt bitter (ST.). Schmilzt wasserfrei bei 210—211° (CLAUS, MALLMANN, *B.* **14**, 78 Anm.). Löslich in Alkohol, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther (ST.). $[\alpha]_D$: —105° (Alkohol; c = 5) (Ho.). — $C_{22}H_{29}O_2N_2\cdot I + HI$. Nadeln und Platten. F: ca. 200° (SK., K. v. N., *M.* **15**, 50). — $C_{22}H_{29}O_2N_2\cdot I + 2I$. Schwarze Nadeln. F: 150—151° (J., *J. pr.* [2] **3**, 146). — Sulfate: $(C_{22}H_{29}O_2N_2)_2SO_4 + 8H_2O$. Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (ST.). — $C_{22}H_{29}O_2N_2\cdot SO_4H + 2H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (ST.). — $C_{22}H_{29}O_2N_2\cdot Cl + HCl + PtCl_4$. Gelbe, undeutliche Krystalle (aus Wasser). Löslich in heißem Wasser (ST.). — Cyanid $C_{22}H_{29}O_2N_2\cdot CN$. Zersetzliche Nadeln. F: 90° (CL., MERCK, *B.* **16**, 2747). Leicht löslich in warmem Alkohol. Zersetzt sich beim Behandeln mit Säuren oder beim Erhitzen mit verd. Kalilauge.

Chinin-Ch-hydroxyäthylat $C_{22}H_{30}O_3N_2 = NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N(C_2H_5)\cdot OH$. — Jodid $C_{22}H_{29}O_2N_2\cdot I$. Zur Konstitution vgl. SKRAUP, KONEK v. NORWALL, *M.* **15**, 37. *B.* Beim Erhitzen von Chinin-monohydrojodid mit Äthyljodid in Alkohol im Rohr auf 100° und Zersetzen des erhaltenen jodwasserstoffsauren Salzes mit Soda-Lösung oder Ammoniak (SKRAUP, KONEK v. NORWALL, *M.* **15**, 47). Nadeln mit $3H_2O$ (aus 50%igem Alkohol). F: 93° (SK., K. v. N.). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser. Liefert beim Behandeln mit Äthylmagnesiumbromid in Äther [5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-[6-methoxy-1.2-diäthyl-1.2-dihydro-chinolyl-(4)]-carbinol (S. 499) (FREUND, MAYER, *B.* **42**, 4727). — $C_{22}H_{29}O_2N_2\cdot I + HI$. Bräunlichgelbe Blätter mit $3H_2O$ (aus Wasser) oder gelbe wasserfreie Krystalle (aus Alkohol). F: 234° (SK., K. v. N.).

O-Benzoyl-chinin-Chld-hydroxyäthylat $C_{29}H_{34}O_4N_2 = (HO)(C_2H_5)NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_6H_5)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. — Jodid $C_{29}H_{33}O_3N_2\cdot I$. *B.* Aus O-Benzoyl-chinin und Äthyljodid in Alkohol (WUNSCH, *A. ch.* [7] **7**, 143). Krystalle.

Chinin-Ch-hydroxymethylat-Chld-hydroxyäthylat $C_{23}H_{34}O_4N_2 = (HO)(C_2H_5)NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N(CH_3)\cdot OH$. — Dijodid $C_{23}H_{32}O_2N_2I_2$. *B.* Beim Kochen von Chinin-Chld-jodäthylat mit Methyljodid in Alkohol (CLAUS, MALLMANN, *B.* **14**, 78). Hellgelbe Prismen mit $1H_2O$. Monoklin sphenoidisch (FOCK, *J.* **1882**, 1109; *Groth, Ch. Kr.* **5**, 931). F: 157—160° (Zers.) (C., M.).

Chinin-Chld-hydroxymethylat-Ch-hydroxyäthylat $C_{23}H_{34}O_4N_2 = (HO)(CH_3)NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N(C_2H_5)\cdot OH$. — Dijodid $C_{23}H_{32}O_2N_2I_2$. *B.* Beim Kochen von Chinin-Chld-jodmethylat mit Äthyljodid in Alkohol (CLAUS, MALLMANN, *B.* **14**, 78). Goldglänzende Blättchen mit $1H_2O$ (aus Wasser). F: 206—208° (Zers.). Bräunt sich am Licht.

Chinin-bis-hydroxyäthylat $C_{24}H_{36}O_4N_2 = (HO)(C_2H_5)NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N(C_2H_5)\cdot OH$. *B.* Das Dijodid entsteht beim Erhitzen von Chinin mit überschüssigem Äthyljodid in alkoh. Kalilauge im Rohr auf 100° (SKRAUP, *M.* **2**, 610). Das Dijodid bildet sich auch beim Kochen von Chinin-Ch-jodäthylat mit überschüssigem Äthyljodid in Alkohol oder beim Erhitzen von Chinin-Chld-jodäthylat mit Äthyljodid unter Druck auf 100° (SK., KONEK v. NORWALL, *M.* **15**, 49). — Dibromid. Ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* **53**, 61). — Dijodid $C_{24}H_{34}O_2N_2I_2$. Gelbe Krystalle mit $3H_2O$ (aus verd. Alkohol). Monoklin (sphenoidisch) (v. LANG, *M.* **2**, 611; vgl. *Groth, Ch. Kr.* **5**, 932). F: 140° (SK., K. v. N.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (SK., *M.* **2**, 610).

Chinin-Chld-hydroxybenzylat $C_{27}H_{32}O_3N_2 = (HO)(C_6H_5\cdot CH_2)NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Das Chlorid entsteht beim Kochen von Chinin mit Benzylchlorid in Alkohol (MAZZARA, POSSETTO, *G.* **13**, 530). — Chlorid. Amorph. — $C_{27}H_{31}O_2N_2\cdot Cl + HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Mikroskopische Krystalle (aus verd. Alkohol).

Chinin-bis-hydroxybenzylat $C_{34}H_{40}O_4N_2 = (HO)(C_6H_5\cdot CH_2)NC_7H_{11}(CH:CH_2)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N(CH_2\cdot C_6H_5)\cdot OH$. *B.* Das Dichlorid entsteht beim Kochen von Chinin-Chld-chlorbenzylat mit Benzylchlorid in Alkohol (MAZZARA, POSSETTO, *G.* **13**, 531). — Chlorid. Amorph. — $C_{34}H_{38}O_2N_2Cl_2 + HCl + PtCl_4$. Gelbes Pulver (aus verd. Alkohol).

Bromchinin $C_{20}H_{23}O_2N_2Br = NC_7H_{11}(C_2H_3Br)\cdot CH(OH)\cdot C_9H_5(O\cdot CH_3)N$. *B.* Durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf Chinindibromid in der Kälte (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] **69**, 211). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 210°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Chloroform, sehr schwer in Äther und Wasser. $[\alpha]_D^{17}$: —118° (Chloroform + Alkohol?; c = 3). — $C_{20}H_{23}O_2N_2Br + 2HCl + H_2O$. Krystalle. — $C_{20}H_{23}O_2N_2Br + 2HBr + 3H_2O(?)$. Nadeln

(aus Wasser). — $2C_{20}H_{23}O_2N_2Br + H_2SO_4 + 7H_2O$. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heißem, sehr schwer in kaltem Wasser. — $4C_{20}H_{23}O_2N_2Br + 3H_2SO_4 + 2HI + 4I$. Ähnelt dem Herapathit.

„Dinitrochinin" $C_{20}H_{24}O_7N_4$. Vgl. den Salpetersäureester des Nitrooxydihydrochinins der nebenstehenden Formel (S. 550).

$CH_3 \cdot CH(O \cdot NO_2) \cdot HC—CH—CH_2$ / CH_2 / CH_2 / $H_2C—N——CH \cdot CH(OH) \cdot C_9H_4(NO_2)(O \cdot CH_3)N$

„Thiochinin" $C_{40}H_{46}O_2N_4S = (C_{20}H_{23}ON_2)_2S$. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Chloroform bestimmt (COMANDUCCI, PESCITELLI, *G.* **36** II, 785). — *B.* Durch mehrstündiges Kochen von wasserfreiem Chinin mit Phosphorpentasulfid in Chloroform (C., P.). — Gelbliches, mikrokrystallinisches Pulver (aus Alkohol). Schmilzt unscharf bei 150—152°. Löslich in Alkohol und Chloroform, sehr schwer löslich in Äther, löslich in Salpetersäure und Schwefelsäure mit blauer Fluorescenz; gibt mit Brom oder Chlorwasser und Ammoniak die Thalleiochinreaktion.

6. **β-[5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-β-[6-oxy-chinolyl-(4)]-äthylalkohol** $C_{20}H_{24}O_2N_2$, s nebenstehende Formel (R = H).

$CH_2:CH \cdot HC—CH—CH_2$ / CH_2 / CH_2 / $H_2C—N——CH \cdot CH(CH_2 \cdot OH) \cdot$ [Chinolinring mit O·R und N]

β-[5-Vinyl-chinuclidyl-(2)]-β-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-äthylalkohol, Methyloldesoxychinidin, Methyloldesoxyconchinin $C_{21}H_{26}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel ($R = CH_3$). *B.* Durch längeres Erhitzen von Desoxychinidin (S. 420) mit konz. Formaldehyd-Lösung im Rohr auf 100°; man reinigt durch Umlösen des Pikrats aus Eisessig-Wasser (KOENIGS, *B.* **32**, 3610). — Amorph; leicht löslich außer in Ligroin. — $C_{21}H_{26}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$. Hellgelb, krystallinisch. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

9. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_2N_2$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_{16}H_{14}O_2N_2$.

1. *2.3-Bis-[4-oxy-phenyl]-5.6-dihydro-pyrazin* $C_{16}H_{14}O_2N_2 = N{<}{C(C_6H_4 \cdot OH) \cdot C(C_6H_4 \cdot OH) \atop CH_2 ——— CH_2}{>}N$.

2.3-Bis-[4-methoxy-phenyl]-5.6-dihydro-pyrazin $C_{18}H_{18}O_2N_2 = N{<}{C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \atop CH_2 ——— CH_2}{>}N$. *B.* Bei 4—5-tägigem Aufbewahren von Anisil mit Äthylendiamin in Alkohol bei 45—50° (MASON, DRYFOOS, *Soc.* **63**, 1301). — Monokline (?) (SCHALL) Krystalle (aus Äther). F: 126—127°. Sehr leicht löslich in Alkohol, mäßig in Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser. — Wird von verd. Salzsäure in Anisil und Äthylendiamin zerlegt. Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt teilweise in 2.3-Bis-[4-methoxy-phenyl]-pyrazin und 2.3-Bis-[4-methoxy-phenyl]-1.4-dihydro-pyrazin über, das in Form des Dibenzoylderivats (s. u.) isoliert wurde. Liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 2.3-Bis-[4-methoxy-phenyl]-pyrazin neben geringen Mengen einer in gelben Prismen aus Benzol krystallisierenden Verbindung $C_{36}H_{28}O_4N_4$ vom Schmelzpunkt 254°, der vielleicht die Formel $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C:N \cdot C—C \cdot N:C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ / $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C:N \cdot C—C \cdot N:C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ zukommt. Beim Kochen mit Kaliumcyanid in 70%igem Alkohol entsteht 5.6-Bis-[4-methoxy-phenyl]-pyrazin-carbonsäure-(2)-amid (Syst. No. 3691).

2. *2.3-Bis-[4-oxy-phenyl]-1.4-dihydro-pyrazin* $C_{16}H_{14}O_2N_2 = HN{<}{C(C_6H_4 \cdot OH):C(C_6H_4 \cdot OH) \atop CH ═══ CH}{>}NH$.

1.4-Dibenzoyl-2.3-bis-[4-methoxy-phenyl]-1.4-dihydro-pyrazin $C_{32}H_{26}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N{<}{C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3):C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \atop CH ═══ CH}{>}N \cdot CO \cdot C_6H_5$. *B.* Beim Erhitzen von 2.3-Bis-[4-methoxy-phenyl]-5.6-dihydro-pyrazin mit Benzoesäureanhydrid auf 160—180° (MASON, DRYFOOS, *Soc.* **63**, 1303). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 182—183°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther und Wasser.

2. 4'-Oxy-2-[2-oxy-phenyl]-5'.6'.7'.8'-tetrahydro-[naphtho-1'.2':4.5-imidazol][1]**, 6(bezw. 5)-Oxy-2-[2-oxy-phenyl]-4.5(bezw. 6.7)-tetramethylen-benzimidazol** $C_{17}H_{16}O_2N_2$, Formel I bezw. II.

I. II. III.

1-Phenyl-6-äthoxy-2-[2-oxy-phenyl]-4.5-tetramethylen-benzimidazol $C_{25}H_{24}O_2N_2$, Formel III. *B.* Aus dem Salicylalderivat des 8-Amino-7-anilino-5-äthoxy-naphthalin-tetrahydrids-(1.2.3.4) (Bd. XIII, S. 663) durch Oxydation an der Luft oder mit Quecksilberoxyd in siedender alkoholischer Lösung (JACOBSON, TURNBULL, *B.* 31, 903). — Farblose Stäbchen. F: 168°.

3. 2.5-Dimethyl-3.6-bis-[4-oxy-phenyl]-2.5-dihydro-pyrazin $C_{18}H_{18}O_2N_2 = N{<}{C(C_6H_4\cdot OH)\cdot CH(CH_3) \atop CH(CH_3)\cdot C(C_6H_4\cdot OH)}{>}N$.

2.5-Dimethyl-3.6-bis-[4-methoxy-phenyl]-2.5-dihydro-pyrazin $C_{20}H_{22}O_2N_2 = N{<}{C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)\cdot CH(CH_3) \atop CH(CH_3)\cdot C(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)}{>}N$. Zur Konstitution vgl. GABRIEL, *B.* 41, 1147. — *B.* Beim Erhitzen von α-Brom-4-methoxy-propiophenon mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak auf dem Wasserbad (HELL, v. GÜNTHERT, *J. pr.* [2] 52, 201). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 176° (H., v. G.). Leicht löslich in Äther, schwerer in Alkohol mit intensiv goldgelber Farbe, unlöslich in Petroläther (H., v. G.).

2.5-Dimethyl-3.6-bis-[3-brom-4-methoxy-phenyl]-2.5-dihydro-pyrazin $C_{20}H_{20}O_2N_2Br_2 = N{<}{C(C_6H_3Br\cdot O\cdot CH_3)\cdot CH(CH_3) \atop CH(CH_3)\cdot C(C_6H_3Br\cdot O\cdot CH_3)}{>}N$. Zur Konstitution vgl. GABRIEL, *B.* 41, 1147. — *B.* Aus 3.α-Dibrom-4-methoxy-propiophenon analog der vorangehenden Verbindung (HELL, GÄRTTNER, *J. pr.* [2] 51, 430). — Hellgelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 210—211° (H., G.).

2.5-Dimethyl-3.6-bis-[3.x-dibrom-4-methoxy-phenyl]-2.5-dihydro-pyrazin $C_{20}H_{18}O_2N_2Br_4 = N{<}{C(C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CH_3)\cdot CH(CH_3) \atop CH(CH_3)\cdot C(C_6H_2Br_2\cdot O\cdot CH_3)}{>}N$. Zur Konstitution vgl. GABRIEL, *B.* 41, 1147. — *B.* Beim Erhitzen von 3.x.α-Tribrom-4-methoxy-propiophenon mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak im Rohr auf 180° (HELL, v. GÜNTHERT, *J. pr.* [2] 52, 207). — Amorph. Sublimiert bei sehr hoher Temperatur, ohne zu schmelzen (H., v. G.). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; löst sich in konz. Schwefelsäure, unlöslich in verd. Säuren (H., v. G.).

4. [5-Acetylenyl-chinuclidyl-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinol $C_{19}H_{20}O_2N_2$, Formel IV.

[5-Acetylenyl-chinuclidyl-(2)]-[6-methoxy-chinolyl-(4)]-carbinol, Dehydrochinin $C_{20}H_{22}O_2N_2$, Formel V. *B.* Beim Kochen von Chinindibromid (S. 496) mit alkoh.

IV. V.

Kalilauge (CHRISTENSEN, *J. pr.* [2] 69, 217). — Nadeln (durch Sublimation); Rhomben (aus Chloroform) mit 1 (?) H_2O, die bei 110° das Krystallwasser verlieren. F: 184—185°. 100 cm³ Wasser lösen 0,246 g. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, ziemlich leicht in Äther. $[\alpha]_D^{17}$: —180° (2 Vol. Chloroform + 1 Vol. 96%iger Alkohol; c = 3). — $C_{20}H_{22}O_2N_2 + HCl + aq$. Blätter. — Oxalat $2C_{20}H_{22}O_2N_2 + C_2H_2O_4 + aq$. Nadeln. F: 133—134°. Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol, leicht in siedendem, schwer in kaltem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol.

[1] Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

10. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_2N_2$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_{16}H_{12}O_2N_2$.

1. ***2.3-Bis-[4-oxy-phenyl]-pyrazin*** $C_{16}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

2.3-Bis-[4-methoxy-phenyl]-pyrazin $C_{18}H_{16}O_2N_2 = N_2C_4H_2(C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 2.3-Bis-[4-methoxy-phenyl]-5.6-dihydro-pyrazin mit alkoh. Kalilauge (MASON, DRYFOOS, *Soc.* **63**, 1303). Beim Erhitzen von 5.6-Bis-[4-methoxy-phenyl]-pyrazin-carbonsäure-(2) über den Schmelzpunkt (M., D., *Soc.* **63**, 1309). — Gelbe Nadeln (aus Äther). F: 134°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Löslich in warmer verdünnter Salzsäure. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot und wird auf Wasserzusatz gelblichgrün. — Liefert bei längerem Erhitzen mit verd. Salpetersäure 4.4'-Dimethoxy-benzil.

2. ***3.4-Dioxy-9.10-dihydro-1.2-benzo-phenazin*** $C_{16}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Bei kurzem Erwärmen von 2.3-Oxido-1.4-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Bd. XVII, S. 510) mit o-Phenylendiamin in Alkohol (ZINCKE, WIEGAND, *A.* **286**, 61, 76). — Braunrote Nadeln (aus Alkohol), grünglänzende Blättchen (aus Aceton). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther und Benzol. — Liefert beim Erhitzen über 150°, beim Kochen mit Eisessig oder beim Behandeln mit Natronlauge oder Schwefelsäure 3.4-Dioxy-1.2-benzo-phenazin. Beim Erwärmen mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig entsteht 3.4-Dioxo-3.4-dihydro-1.2-benzo-phenazin.

3. ***3.3'-Dioxy-diindolyl-(2.2')*** bezw. ***3.3'-Dioxo-diindolinyl-(2.2')*** $C_{16}H_{12}O_2N_2$, Formel I bezw. II, ***Indigweiß***, „Leukoindigo". *B.* Aus Indigo beim Behandeln mit Ferrosulfat in Gegenwart von Alkalilauge oder Calciumhydroxyd in Wasser (BERZELIUS, *Ann. Phys.* **10** [1827], 119, 120, 127; ERDMANN, *J. pr.* [1] **19**, 326; DUMAS, *A. ch.* [3] **2**, 209; *A.* **22**, 75; **48**, 257; vgl. ULLGREN, *A.* **136**, 97, 98 Anm.; BINZ, MARX, *Z. Ang.* **21**, 529), mit Eisenpulver in alkalischer oder sodaalkalischer Lösung (BER.; BASF, D.R.P. 165429, 171785; *C.* **1906** I, 106; II, 374; *Frdl.* **8**, 454, 455) sowie in neutralem oder schwach saurem Medium (Höchster Farbw., D.R.P. 199375; *C.* **1908** II, 375; *Frdl.* **9**, 618), beim Behandeln mit Zinkstaub in Gegenwart von 25%igem wäßrigem Ammoniak (Chem. Fabr. Opladen, D. R. P. 131118, 131245; *C.* **1902** I, 1287; *Frdl.* **6**, 599, 600; vgl. KUFFERATH, *Ztschr. f. Farben- u. Textil-Chemie* **1**, 481), von Alkalilauge oder Calciumhydroxyd in Wasser (BER.; vgl. BINZ, RUNG, *Z. Ang.* **12**, 489, 515; **13**, 413, 417; BINZ, WALTER, *Ztschr. f. Farben- u. Textil-Chemie* **2**, 281, 435; *Z. Ang.* **17**, 40; BUCHERER, *Ztschr. f. Farben- u. Textil-Industrie* **3**, 24; BINZ, *Z. Ang.* **19**, 1417) oder von Calciumchlorid und verd. Alkohol (BINZ, RUNG, *Z. Ang.* **13**, 417), ferner in Gegenwart von schwefliger Säure oder Disulfiten in Alkohol (BASF, D.R.P. 204568; *C.* **1909** I, 114; *Frdl.* **9**, 622), beim Behandeln mit Zinkhydrosulfit ZnS_2O_4 in Alkohol (BASF, D.R.P. 204568), mit Natriumhydrosulfit $Na_2S_2O_4$ in alkal. oder erdalkalischer Lösung (SCHÜTZENBERGER, DE LALANDE, *Monit. scient.* [3] **3** [1873], 655; *C.* **1873**, 735; vgl. BINZ, RUNG, *Z. Ang.* **11**, 958; **13**, 414, 416; **15**, 616; Höchster Farbw., D.R.P. 139567; *C.* **1903** I, 745; *Frdl.* **7**, 296) oder in Alkohol (GRANDMOUGIN, *J. pr.* [2] **76**, 142), beim Behandeln mit Stannosalzen oder mit Arsentrisulfid in Gegenwart von Alkalien oder Erdalkalien (BER.) oder mit Titantrichlorid (KNECHT, *B.* **36**, 168). Entsteht ferner bei der elektrolytischen Reduktion von Indigo, wenn man ein gepreßtes Gemisch von Indigo und Graphitpulver auf eine Kohlekathode aufbringt und Soda-Lösung als Kathodenflüssigkeit anwendet (CHAUMAT, *C. r.* **145**, 1420; **146**, 231; D. R. P. 223143; *C.* **1910** II, 344; *Frdl.* **10**, 416), oder wenn man Indigopaste auf eine Zinkkathode aufträgt und alkal. Zinksalz-Lösung als Elektrolyten wählt (BINZ, *Z. El. Ch.* **5**, 5, 103; BINZ, HAGENBACH, *Z. El. Ch.* **6**, 263; vgl. HABER, *Ph. Ch.* **32**, 258; BINZ, *J. pr.* [2] **63**, 512; HA., *J. pr.* [2] **64**, 289). Bei der Reduktion von Indigo mit Glucose in alkoh. Alkalilauge (FRITZSCHE, *A.* **44**, 290; *J. pr.* [1] **28**, 193; vgl. ULLGREN, *A.* **136**, 97). Bildung von Indigweiß aus Indigo bei Gegenwart gärender Substanzen, wie Waid, Kleie, Krapp, in alkal. Medium: BER.; BENOIST, *Monit. scient.* [3] **14** [1884], 512; WENDELSTADT, BINZ, *B.* **39**, 1629. Bei unvollkommener Oxydation von

Indoxyl in heißer alkalischer Lösung mit Luft oder Ammoniumpersulfat sowie beim Erhitzen von Indoxyl mit Indigo in alkal. Lösung mit oder ohne Zusatz von Ferrosulfat oder Natriumsulfit (BASF, D. R. P. 164509; *C.* **1905** II, 1753; *Frdl.* **8**, 452). — Krystallinisch. Etwas löslich in siedendem Wasser mit gelber Farbe (BINZ, *J. pr.* [2] **63**, 508 Anm.). Löslich mit gelber Farbe in Alkohol und Äther sowie in Alkalilauge, Alkalicarbonat-Lösung und Barytwasser (BER.). Unlöslich in verd. Säuren; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist purpurn und wird beim Verdünnen blau (BER.). — Oxydiert sich in feuchtem Zustand an der Luft sehr rasch zu Indigo (BER.); hierbei entsteht auf 1 Mol Indigweiß 1 Mol Wasserstoffperoxyd (MANCHOT, HERZOG, *A.* **316**, 318; vgl. SCHÖNBEIN, *J. pr.* [1] **81**, 16). Wirkt reduzierend auf halogenierten Indigo; als Reaktionsprodukte entstehen halogeniertes Indigweiß und Indigo (BASF, D.R.P. 176617; *C.* **1906** II, 1791; *Frdl.* **8**, 436). Überführung von Indigweiß in Chlor-Substitutionsprodukte des Indigos: BASF, D.R.P. 163280; *C.* **1905** II, 1144; *Frdl.* **8**, 432; Höchster Farbw., D.R.P. 165149, 168683; *C.* **1905** II, 1763; **1906** I, 1204; *Frdl.* **8**, 429, 431. Überführung in bromierten Indigo: H. F., D.R.P. 144249, 145910, 149983; *C.* **1903** II, 779, 1153; **1904** I, 1046; *Frdl.* 7, 280, 281, 283. Beim Behandeln von Indigweiß mit Kaliumpyrosulfat in alkal. Lösung erhielten BAUMANN, TIEMANN, *B.* **13**, 411 (vgl. BAEYER, *B.* **12**, 1600) in geringer Menge ein Gemisch von Indigweiß-mono- und -dischwefelsäure (vgl. hierzu BADER, SUNDER und DURAND & HUGUENIN A.-G., D.R.P. 424981, 436176; *Frdl.* **15**, 592, 595). Verhalten von Indigweiß gegen Borsäure: BASF, D.R.P. 137884; *C.* **1903** I, 104; *Frdl.* **7**, 299. Einw. von siedendem Naphthalin und von Zinkoxyd in siedendem Naphthalin: BINZ, *J. pr.* [2] **63**, 504, 507; vgl. KUNZ, *B.* **55** [1922], 3690; KUNZ, GÜNTHER, *B.* **56** [1923], 2032. Indigweiß verbindet sich mit Formaldehyd in neutraler Lösung zu einer in blaßgrüngelben Blättchen krystallisierenden Verbindung (BASF, D. R. P. 120318; *C.* **1901** I, 1186; *Frdl.* **6**, 593). Mit Benzaldehyd entsteht eine gelblichgrüne krystallisierende, wahrscheinlich additionelle Verbindung (BINZ, *J. pr.* [2] **63**, 504 Anm. 1). Über Produkte der Einw. von Chlorameisensäureäthylester und von Phosgen auf Indigweiß in alkal. Lösung vgl. BASF, D.R.P. 121866; *C.* **1901** II, 73; *Frdl.* **6**, 594. — Verfahren zum Haltbarmachen von Indigweiß: H. F., D.R.P. 174127, 192872, 200914; *C.* **1906** II, 1296; **1908** I, 183; *Frdl.* **8**, 448, 1367; **9**, 619; BASF, D.R.P. 197391, 197870, 213472; *C.* **1908** I, 1862; **1909** II, 1391; *Frdl.* **9**, 620, 621, 623.

O.O'-Diacetyl-indigweiß $C_{20}H_{16}O_4N_2$ = $C_6H_4<\frac{C(O\cdot CO\cdot CH_3)}{NH}>C\cdot C<\frac{C(O\cdot CO\cdot CH_3)}{NH}>C_6H_4$ [1]). *B.* Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf Indigweiß in alkal. Lösung (VORLÄNDER, DRESCHER, *B.* **34**, 1858; D.R.P. 126799; *C.* **1902** I, 82; *Frdl.* **6**, 596). Beim Behandeln von Indigo mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (LIEBERMANN, *B.* **21**, 442 Anm.; L., DICKHUTH, *B.* **24**, 4130). — Farblose Nadeln (aus Eisessig oder wäßr. Aceton). Färbt sich gegen 205° violett und zersetzt sich je nach Art des Erhitzens zwischen 215° und 230° (V., DR.; vgl. L.). Unlöslich in kalter Alkalilauge (L., DI.). — Gibt beim Behandeln mit nitrosen Gasen in Eisessig 1.1'-Diacetylindigo (L., DI.; V., DR.). Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat O.N.O'.N'-Tetraacetyl-indigweiß (V., DR.).

N.N'-Diacetyl-indigweiß (?) $C_{20}H_{16}O_4N_2$ = $C_6H_4<\frac{C(OH)}{N(CO\cdot CH_3)}>C\cdot C<\frac{C(OH)}{N(CO\cdot CH_3)}>C_6H_4$ (?) bezw. $C_6H_4<\frac{CO}{N(CO\cdot CH_3)}>CH\cdot HC<\frac{CO}{N(CO\cdot CH_3)}>C_6H_4$ (?). *B.* Aus 1.1'-Diacetyl-indigo beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Benzol (LIEBERMANN, DICKHUTH, *B.* **24**, 4134) oder beim Behandeln mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung (FALK, NELSON, *Am. Soc.* **29**, 1743). — Farbloses Krystallpulver. Sehr schwer löslich in verd. Alkohol (L., D.). Löslich in kalter Alkalilauge (L., D.). — Die alkoh. Lösung färbt sich beim Kochen rot (L., D.). Liefert beim Erwärmen mit verd. Alkalilauge bei Luftzutritt Indigo (L., D.). Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht O.N.O'.N'-Tetraacetyl-indigweiß (L., D.).

O.N.O'.N'-Tetraacetyl-indigweiß $C_{24}H_{20}O_6N_2$ = $C_6H_4<\frac{C(O\cdot CO\cdot CH_3)}{N(CO\cdot CH_3)}>C\cdot C<\frac{C(O\cdot CO\cdot CH_3)}{N(CO\cdot CH_3)}>C_6H_4$. *B.* Beim Kochen von O.O'-Diacetylindigweiß mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (VORLÄNDER, DRESCHER, *B.* **34**, 1859; D.R.P. 126799; *C.* **1902** I, 82; *Frdl.* **6**, 596). In analoger Weise aus N.N'-Diacetyl-indigweiß (?) (LIEBERMANN, DICKHUTH, *B.* **24**, 4135). Beim Behandeln von 1.1'-Diacetyl-indigo mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (L., DI.). — Farblose Krystalle (aus

---

[1]) Zur Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von GRANDMOUGIN, *C. r.* **174**, 758; POSNER, PYL, *B.* **56**, 33; POS., WALLIS, *B.* **57**, 1676; POS., *B.* **59**, 1803.

Eisessig). F: 256° (nach vorherigem Sintern) (V., Dr.), ca. 258° (Zers.) (L., Di.). Sehr schwer löslich (L., Di.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die beim Erwärmen in Blau übergeht (L., Di.). Unlöslich in kalter Alkalilauge (L., Di.). — Liefert beim Kochen mit verd. Alkalilauge Indigo (L., Di.).

O.O′-Dipropionyl-indigweiß $C_{22}H_{20}O_4N_2$ = $C_6H_4<\frac{C(O\cdot CO\cdot C_2H_5)}{NH}>C\cdot C<\frac{C(O\cdot CO\cdot C_2H_5)}{NH}>C_6H_4$ [1]). *B.* Aus Indigweiß und Propionsäureanhydrid in alkal. Lösung (Vorländer, Drescher, *B.* **34**, 1858, 1859). — F: ca. 218° (Zers.).

O.O′-Dibenzoyl-indigweiß $C_{30}H_{20}O_4N_2$ = $C_6H_4<\frac{C(O\cdot CO\cdot C_6H_5)}{NH}>C\cdot C<\frac{C(O\cdot CO\cdot C_6H_5)}{NH}>C_6H_4$ [1]). *B.* Aus Indigweiß und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (Vorländer, Drescher, *B.* **34**, 1858, 1859). — Zersetzt sich gegen 240° (V., D.). — Liefert bei der Einw. von nitrosen Gasen in Eisessig 1.1′-Dibenzoyl-indigo (V., D.; vgl. Posner, *B.* **59** [1926], 1804, 1816).

O.N.O′.N′-Tetrabenzoyl-indigweiß $C_{44}H_{28}O_6N_2$ = $C_6H_4<\frac{C(O\cdot CO\cdot C_6H_5)}{N(CO\cdot C_6H_5)}>C\cdot C<\frac{C(O\cdot CO\cdot C_6H_5)}{N(CO\cdot C_6H_5)}>C_6H_4$. *B.* Bei längerem Erhitzen von Indigo mit Benzoylchlorid in Pyridin auf 100° (Heller, *B.* **36**, 2764). — Farblose Prismen (aus Xylol oder Eisessig). F: 242—243° (Posner, *B.* **59** [1926], 1817). Leicht löslich in Benzol, Pyridin und warmem Äther, schwer in Ligroin (H.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist zuerst gelb, dann grün und wird beim Erwärmen blaugrün (H.). — Wird durch wäßr. Natronlauge erst bei längerem Erhitzen, durch alkoh. Alkalilauge leicht unter Bildung von Indigo zersetzt (H.).

2. 2.5-Bis-[4-oxy-benzyl]-pyrazin $C_{18}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: $HO\cdot C_6H_4\cdot CH_2$-Pyrazin-$CH_2\cdot C_6H_4\cdot OH$]

2.5-Bis-[4-methoxy-benzyl]-pyrazin, 2.5-Dianisyl-pyrazin $C_{20}H_{20}O_2N_2$ = $N_2C_4H_2(CH_2\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Einw. von Ammoniak auf salzsaures α′-Amino-α-[4-methoxy-phenyl]-aceton (Rimini, *G.* **34** II, 287). — Weißes Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: ca. 150° (Zers.). Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer in Äther und Petroläther.

11. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_2N_2$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_{16}H_{10}O_2N_2$.

1. ***3.4-Dioxy-1.2-benzo-phenazin*** (5.6-Dioxy-naphthophenazin) $C_{16}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben anderen Produkten bei längerem Erwärmen von Diketotetrahydronaphthylenoxyd (Bd. XVII, S. 510) mit o-Phenylendiamin in Alkohol auf dem Wasserbad (Zincke, Wiegand, *A.* **286**, 76). Bei der Reduktion von 3.4-Dioxo-3.4-dihydro-1.2-benzo-phenazin, z. B. mit Phenylhydrazin in Chloroform (Fischer, *B.* **36**, 3625). — Tiefblaues, krystallinisches Pulver; violettblaue Nadeln (aus Acetessigester oder Nitrobenzol). F: 241° (Z., W.). Sintert bei 240° und zersetzt sich bei ca. 270° (F.). Schwer löslich in Eisessig, Aceton und Alkohol (Z., W.). — Gibt bei der Zinkstaub-Destillation 1.2-Benzo-phenazin (Z., W.). Beim Erhitzen mit Salpetersäure (D: 1,4) in Eisessig erhält man 3.4-Dioxo-3.4-dihydro-1.2-benzo-phenazin (Z., W.). — Bildet ein grünes, schwer lösliches Natriumsalz (Z., W.).

[Formel: HO· … N … N … HO]

3.4-Diacetoxy-1.2-benzo-phenazin $C_{20}H_{14}O_4N_2$ = $N_2C_{16}H_8(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 3.4-Dioxy-1.2-benzo-phenazin mit Essigsäureanhydrid (Zincke, Wiegand, *A.* **286**, 78). — Nadeln. F: 208°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwerer in Äther.

[4-Brom-1.2-benzo-phenazinyl-(3)]-[3-oxy-1.2-benzo-phenazinyl-(4)]-äther $C_{32}H_{17}O_2N_4Br$, Formel I (S. 541). *B.* Beim Erhitzen von 4-Brom-3-oxy-1.2-benzo-phenazin (S. 455) mit Nitrobenzol (Lindenbaum, *B.* **34**, 1057). — Braunviolette Nadeln (aus Nitro-

[1]) Zur Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von Grandmougin, *C. r.* **174**, 758; Posner, Pyl, *B.* **56**, 33; Pos., Wallis, *B.* **57**, 1676; Pos., *B.* **59**, 1803.

benzol). F: 300°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und in Alkalilaugen. — Liefert beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung Dinaphthophenazinfuran $C_{32}H_{16}ON_4$ der Formel II (Syst. No. 4696).

I. II.

Anhydro - [10 - phenyl - 3.4 - dioxy - 1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd], 10-Phenyl-4-oxy-1.2-benzo-phenazon-(3), 5-Oxy-rosindon $C_{22}H_{14}O_2N_2$, Formel III bezw. IV. Vgl. hierzu die Verbindung $C_{22}H_{14}O_2N_2$, Bd. XIII, S. 17.

III. IV.

2. ***3.6 - Dioxy - 1.2 - benzo - phenazin*** $C_{16}H_{10}O_2N_2$, Formel V.

3.6-Dioxy-1.2-benzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3.6-dioxy-1.2-benzo-phenazinium-hydroxyd $C_{22}H_{16}O_3N_2$, Formel VI. — Chlorid $C_{22}H_{15}O_2N_2 \cdot Cl$. *B.* s. u. bei dem Anhydrid. Aus dem Anhydrid (s. u.) und alkoholisch-wäßriger Salzsäure (FISCHER, HEPP, *A.* **286**, 220). Rote Krystalle mit grünem Reflex.

V. VI.

Anhydrid, 10-Phenyl-6 (bezw. 3)-oxy-1.2-benzo-phenazon-(3 bezw. 6), 3-Oxy-rosindon bezw. 6-Oxy-isorosindon (Naphthosafranol) $C_{22}H_{14}O_2N_2$, Formel VII bezw. VIII, bezw. chinoide Formen. *B.* Das Anhydrid bezw. das Chlorid der Ammoniumbase (s. o.) entstehen aus Isorosindon beim Erhitzen mit sehr konzentrierter alkoholischer Kalilauge (FISCHER, HEPP, *B.* **29**, 2756; **31**, 2484) oder mit konz. Salzsäure und Eisessig auf 200° (F., ARNTZ, *B.* **39**, 3811). Beim Erhitzen von 3-Methoxy-rosindon mit konz. Salzsäure unter Druck

VII. VIII. IX.

auf 170° (FISCHER, HEPP, *B.* **31**, 307). Bei längerem Kochen von 10-Phenyl-3.6-diamino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid (Naphthophenosafraninchlorid) (Syst. No. 3754) mit alkoh. Kalilauge (F., H., *B.* **31**, 2484). Aus 3-Dimethylamino-rosindulin (Syst. No. 3754) beim Erhitzen mit konz. Salzsäure und Eisessig auf 160—170° oder (neben 3-Dimethylamino-rosindon) beim Erhitzen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge auf 140—150° (F., H., *C.* **1902** II, 805). Beim Erhitzen von 3-Amino-N^6-phenyl-rosindulin (Syst. No. 3754) mit Eisessig und Salzsäure auf 220—225° (F., H., *A.* **272**, 322). Beim Erhitzen von 10-Phenyl-3.6-dianilino-1.2-benzo-phenaziniumchlorid (Syst. No. 3754) mit Eisessig und konz. Salzsäure im Rohr auf 200—220° (F., H., *A.* **286**, 220). Beim Erhitzen von Oxyisorosindulin der Formel IX (Syst. No. 3772) mit Eisessig und Salzsäure auf 220—225° (F., H., *A.* **272**, 322). — Rotbraune Spieße (aus Alkohol + Benzol). Grünschimmernde Nadeln (aus Pyridin). Löslich in Alkohol mit roter Farbe; die konzentrierte alkoholische Lösung besitzt feuerrote, die verdünnte mehr grünliche Fluorescenz; löslich in verd. Alkalilaugen mit rosenroter Farbe und gelber Fluorescenz; löslich in konz. Schwefelsäure mit violettroter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser orange, dann hellgelb wird (F., H., *A.* **286**, 221).

10-Phenyl-6-methoxy-1.2-benzo-phenazon-(3), 3-Methoxy-rosindon $C_{23}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. chinoide Form. *B.* Aus 10-Phenyl-6-methoxy-1.2-benzo-phenaziniumjodid und methylalkoholisch-wäßriger Natronlauge (FISCHER, HEPP, *B.* **31**, 2483; vgl. *B.* **31**, 307). Beim Erhitzen von 3-Oxy-rosindon mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge unter Druck auf 100° (F., H., *B.* **31**, 2482). — Nadeln oder Prismen (aus Essigsäure oder Pyridin). F: 308°. Leicht löslich in siedendem Pyridin und Anisol, schwer in Alkohol und Benzol mit orangeroter Farbe. Die rotviolette Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Verdünnen mit Wasser erst braun, dann gelb.

3.6 - Dimethoxy - 1.2 - benzo - phenazin - hydroxyphenylat - (10), 10 - Phenyl - 3.6 - dimethoxy - 1.2 - benzo - phenaziniumhydroxyd $C_{24}H_{20}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. — Jodid $C_{24}H_{19}O_2N_2 \cdot I$. *B.* Beim Erhitzen von 3-Methoxy-rosindon mit Methyljodid unter Druck auf 145—150° (FISCHER, HEPP, *B.* **31**, 308). Braune Krystalle mit grünem Reflex (aus Alkohol + Äther). Verliert beim Erhitzen auf 100° Methyljodid.

10-Phenyl-6-äthoxy-1.2-benzo-phenazon-(3), 3-Äthoxy-rosindon $C_{24}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. chinoide Form. *B.* Durch Einw. von alkoh. Kalilauge oder Natronlauge auf 10 - Phenyl - 6 - äthoxy - 1.2 - benzo - phenaziniumjodid (S. 459) (FISCHER, HEPP, *B.* **31**, 2483). Beim Erhitzen von 3-Oxy-rosindon mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge (F., H., *B.* **31**, 2483). — Rote Nadeln (aus Pyridin). F: 269°.

3. ***6.7-Dioxy-1.2-benzo-phenazin*** (2.3-Dioxy-naphthophenazin) $C_{16}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.2-Diamino-naphthalin-hydrochlorid und 4.5-Dioxy-benzochinon-(1.2) in Alkohol (NIETZKI, HASTERLIK, *B.* **24**, 1339). — Rotbraune Nadeln. F: ca. 300°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leichter in Benzol und Anilin. Leicht löslich in Alkalilaugen. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die beim Verdünnen in Gelb übergeht.

6.7 - Dioxy - 1.2 - benzo - phenazin - hydroxyphenylat - (10), 10 - Phenyl - 6.7 - dioxy - 1.2 - benzo - phenaziniumhydroxyd $C_{22}H_{16}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. — Chlorid. *B.* Beim Kochen von N^2-Phenyl-naphthylendiamin-(1.2)-hydrochlorid mit 4.5-Dioxy-benzochinon-(1.2) in Alkohol (KEHRMANN, PRAGER, *B.* **40**, 1236). Beim Erhitzen von 2-Amino-isorosindon (Syst. No. 3772) mit Eisessig und konz. Salzsäure im Rohr auf 180—190° (FISCHER, ARNTZ, *B.* **39**, 3809; K., P.). Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol und etwas Salzsäure) (F., A.).

Anhydrid, 10 - Phenyl - 7 - oxy - 1.2-benzo-phenazon-(6), 2-Oxy-isorosindon $C_{22}H_{14}O_2N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Beim Behandeln von 10-Phenyl-6.7-dioxy-1.2-benzo-phenaziniumchlorid (s. o.) mit schwach alkal. Wasser bei Gegenwart von etwas Alkohol und nachfolgenden Versetzen mit Essigsäure (FISCHER, ARNTZ, *B.* **39**, 3809). In geringer Menge beim Kochen von 2-Amino-isorosindon (Syst. No. 3772) mit alkoh. Kalilauge, neben Isorosindon (F., HEPP, *B.* **33**, 1490; KEHRMANN, PRAGER, *B.* **40**, 1235). — Bronzeglänzende Blättchen (aus Benzol-Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 260° (F., A.). Löslich in Alkohol und Benzol mit bräunlichroter Farbe und geringer rötlicher Fluorescenz; die rotviolette Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Verdünnen mit Wasser erst rot, dann gelb (F., A.).

10-Phenyl-7-methoxy-1.2-benzo-phenazon-(6), 2-Methoxy-isorosindon $C_{23}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. chinoide Form. *B.* Aus 5-Nitroso-guajacol (Bd. VIII, S. 235) und Phenyl-β-naphthylamin in Alkohol und konz. Salzsäure (FISCHER, RÖMER, *B.* **40**, 3407). Beim Kochen von 2-Oxy-isorosindon mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge (F., ARNTZ, *B.* **39**, 3810). — Rote Nadeln. F: ca. 296° (F., R.), ca. 300° (F., A.). Löslich in Alkohol mit rötlichgelber Farbe und roter Fluorescenz (F., R.). — Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure und etwas Eisessig unter Druck auf 190—200° in 2-Oxy-isorosindon und Methylchlorid gespalten (F., R.).

10-Phenyl-7-äthoxy-1.2-benzo-phenazon-(6), 2-Äthoxy-isorosindon $C_{24}H_{18}O_2N_2 = N_2C_{22}H_{13}O(O \cdot C_2H_5)$. Zur Konstitution vgl. FISCHER, RÖMER, *B.* **40**, 3406. — *B.* Beim Kochen von 2-Oxy-isorosindon mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge (FISCHER, ARNTZ, *B.* **39**, 3810). — Rote Nadeln (aus Pyridin). F: 269° (F., A.).

4. ***3.4'-Dioxy-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]***[1]) (6.8-Dioxy-naphthophenazin) $C_{16}H_{10}O_2N_2$, Formel I (S. 543).

Anhydro - {10 - phenyl - 3.4' - dioxy - [benzo - 1'.2' : 1.2 - phenaziniumhydroxyd]}, 10 - Phenyl - 4' - oxy - [benzo - 1'.2' : 1.2 - phenazon - (3)], 8 - Oxy - rosindon $C_{22}H_{14}O_2N_2$, Formel II bezw. III (S. 543). *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes der N^6-Phenyl-rosindulin-

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

sulfonsäure-(8) (Syst. No. 3781) mit 10%iger Natronlauge im Rohr auf 220° (FISCHER, HEPP, *A.* **286**, 217). — Dunkelbraungrüne Prismen (aus Alkohol). Löslich in Alkohol mit braungelber Farbe und grünlicher Fluorescenz. Die rotviolette Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Verdünnen mit Wasser gelb.

5. ***3.5'-Dioxy-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]***[1] (6.9-Dioxy-naphthophenazin) $C_{16}H_{10}O_2N_2$, Formel IV.

Anhydro-{10-phenyl-3.5'-dioxy-[benzo-1'.2':1.2-phenaziniumhydroxyd]}, 10-Phenyl-5'-oxy-[benzo-1'.2':1.2-phenazon-(3)], 9-Oxy-rosindon $C_{22}H_{14}O_2N_2$, Formel V bezw. VI. *B.* Beim Erhitzen von Rosindon-sulfonsäure-(9) (Syst. No. 3707) mit verd. Natronlauge unter Druck auf 200° (FISCHER, HEPP, *A.* **286**, 217). — Gelbrote Blättchen (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Chloroform, schwer in Benzol; löslich in Alkohol mit orangeroter Farbe und grüngelber Fluorescenz. Löslich in Alkalilaugen mit braungelber, in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe.

6. ***6.5'-Dioxy-[benzo-1'.2':1.2-phenazin]***[1] (3.9-Dioxy-naphthophenazin) $C_{16}H_{10}O_2N_2$, Formel VII.

Anhydro-{10-phenyl-6.5'-dioxy-[benzo-1'.2':1.2-phenaziniumhydroxyd]}, 10-Phenyl-5'-oxy-[benzo-1'.2':1.2-phenazon-(6)], 9-Oxy-isorosindon $C_{22}H_{14}O_2N_2$, Formel VIII bezw. IX. *B.* Beim Erhitzen von 10-Phenyl-6.5'-dianilino-[benzo-1'.2':1.2-phenaziniumchlorid] (Syst. No. 3754) mit Eisessig und konz. Salzsäure im Rohr auf 180° (FISCHER, HEPP, *A.* **272**, 328). — Bronzeglänzende Krystalle (aus Alkohol). Löslich in Alkohol mit roter Farbe und grüner Fluorescenz. Löslich in Natronlauge mit tiefblauer, in Ammoniak-Lösung mit violetter Farbe. Die violette Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Verdünnen rotgelb.

7. ***1.1'-Dioxy-diisoindoleninyliden-(3.3')*** $C_{16}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit Dioxo-diisoindolinyliden, Syst. No. 3599.

2. 3.6-Dioxy-7-methyl-1.2-benzo-phenazin (3.6-Dioxy-2-methyl-naphthophenazin) $C_{17}H_{12}O_2N_2$, Formel X.

Anhydro-[10-phenyl-3-oxy-6-methoxy-7-methyl-1.2-benzo-phenaziniumhydroxyd], 10-Phenyl-6-methoxy-7-methyl-1.2-benzo-phenazon-(3), 3-Methoxy-2-methyl-rosindon $C_{24}H_{18}O_2N_2$, Formel XI bezw. XII. *B.* Aus 10-Phenyl-6-methoxy-

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

7-methyl-1.2-benzo-phenaziniumjodid (S. 464) und alkoholisch-wäßriger Kalilauge (FISCHER, *B.* 34, 946). — Braunrote Nadeln (aus Alkohol). F: 287—288°. Sehr schwer löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Äther, leichter in Benzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist im durchfallenden Licht rotviolett, im auffallenden kirschrot und wird beim Verdünnen mit Wasser gelb.

3. **4.4'-Dioxy-2.2'-dimethyl-[chinolino-8'.7':7.8-chinolin]** [1]), **4'.4''-Dioxy-6'.6''-dimethyl-[dipyridino-2'.3':1.2;2''.3'':5.6-naphthalin]** [1]) („Dioxy-dimethyl-naphthodichinolin") $C_{18}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Naphthylen-(1.5)-bis-[β-amino-crotonsäure-äthylester] (Bd. XIII, S. 204) auf 240° (FINGER, SPITZ, *J. pr.* [2] 79, 446). — Niederschlag. — Diacetat $C_{18}H_{14}O_2N_2 + 2C_2H_4O_2$. Fast farblos.

Diacetylderivat $C_{22}H_{18}O_4N_2 = N_2C_{16}H_6(CH_3)_2(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Kochen von 4.4'-Dioxy-2.2'-dimethyl-[chinolino-8'.7':7.8-chinolin] mit Essigsäureanhydrid und Pyridin FINGER, SPITZ, *J. pr.* [2] 79, 446). — Krystalle (aus Essigsäureanhydrid). F: 258°.

4. **3-Oxy-6(oder 7)-methyl-4-[γ-oxy-isoamyl]-1.2-benzo-phenazin** bezw. **6(oder 7)-Methyl-4-[γ-oxy-isoamyl]-1.2-benzo-phenazon-(3)** (Oxymethyl-hydrolapeurhodon) $C_{22}H_{22}O_2N_2$, Formel I bezw. II. *B.* Beim Erhitzen

I. HO· … N … CH3, $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2$ II. O: … N … N H … CH3, $(CH_3)_2C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2$

von Oxydihydrolapachol (Bd. VIII, S. 415) mit 3.4-Diamino-toluol-hydrochlorid, Natriumacetat und Essigsäure auf dem Wasserbad (HOOKER, *Soc.* 63, 1384). — Dunkelbraunrote Nadeln (aus Alkohol). F: 183,5—184,5°. — Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure Methyllapazin $C_{22}H_{20}ON_2$ (Syst. No. 4499).

12. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_2N_2$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_{18}H_{12}O_2N_2$.

1. ***x.x-Dioxy-dichinolyl-(2.3') vom Schmelzpunkt 239°***, „α-Dioxydichinolyl" $C_{18}H_{12}O_2N_2$, Formel III. *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Dichinolyl-(2.3')-α-disulfonsäure (Syst. No. 3707) mit Kaliumhydroxyd auf 220° (WEIDEL, GLÄSER, *M.* 7, 319). — Krystalle (aus Xylol). F: 239° (unkorr.). Nicht unzersetzt flüchtig. Die Dämpfe riechen jasminartig. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther und kaltem Benzol, löslich in heißem Xylol, leicht löslich in Eisessig. Leicht löslich in verd. Mineralsäuren und Alkalilaugen. — Gibt bei der Zinkstaub-Destillation Dichinolyl-(2.3'). — $C_{18}H_{12}O_2N_2 + HCl$. Gelbe Nadeln. — $C_{18}H_{12}O_2N_2 + 2HCl$. Hellgelbe Nadeln. F: ca. 290—292°. — $C_{18}H_{12}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Rötlichgelbe Blättchen. Sehr zersetzlich.

III. N … N … (OH)2

Diacetylderivat $C_{22}H_{16}O_4N_2 = N_2C_{18}H_{10}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von x.x-Dioxy-dichinolyl-(2.3') vom Schmelzpunkt 239° mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (WEIDEL, GLÄSER, *M.* 7, 322). — Krystalle (aus Aceton + Alkohol oder Äther + Alkohol). Trigonal (BŘEZINA; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 775). F: 169—170° (unkorr.). Löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Essigester.

2. ***x.x-Dioxy-dichinolyl-(2.3') vom Schmelzpunkt oberhalb 305°***, „β-Dioxydichinolyl" $C_{18}H_{12}O_2N_2$, Formel III (s. o.). *B.* Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Dichinolyl-(2.3')-β-disulfonsäure (Syst. No. 3707) mit Kaliumhydroxyd auf 210° (WEIDEL, GLÄSER, *M.* 7, 324). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 305°. Leicht löslich in Eisessig, schwer in siedendem Alkohol, sehr schwer in Äther, Benzol und Chloroform. Leicht löslich in verd. Säuren und Alkalilaugen mit intensiv gelber Farbe. — Liefert bei der Zinkstaub-Destillation Dichinolyl-(2.3').

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Diacetylderivat $C_{22}H_{16}O_4N_2 = N_2C_{18}H_{10}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von x.x-Dioxy-dichinolyl-(2.3′) vom Schmelzpunkt oberhalb 305° mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat (WEIDEL, GLÄSER, *M.* 7, 325). — Blättchen (aus Essigester). F: 216°. Leicht löslich in heißem Essigester, löslich in Alkohol und Äther.

2. Derivate des 6.4′-Dioxy-2′-methyl-dichinolyls-(2.5′) oder des 6.4′-Dioxy-2′-methyl-dichinolyls-(2.7′) $C_{19}H_{14}O_2N_2$, Formel I oder II.

I. [Strukturformel: HO, CH₃, N, N, OH] II. [Strukturformel: HO, CH₃, N, N, OH]

4′-Oxy-6-methoxy-2′-methyl-dichinolyl-(2.5′ oder 2.7′), α-[Oxy-methoxy-methyl-dichinolyl] $C_{20}H_{16}O_2N_2$, Formel III oder IV. *B.* Neben 4′-Oxy-6-methoxy-2′-methyl-

III. [Strukturformel: HO, CH₃, N, N, O·CH₃] IV. [Strukturformel: HO, CH₃, N, N, O·CH₃]

dichinolyl-(2.7′ oder 2.5′) bei mehrtägigem Aufbewahren von 6-Methoxy-2-[3-amino-phenyl]-chinolin (Bd. XXII, S. 507) mit Acetessigester bei 40° und nachfolgendem Erhitzen des Reaktionsprodukts auf 200—240° (BAYER & Co., D. R. P. 55009; *Frdl.* 2, 123). — Tafeln mit Krystallwasser. Gibt das Krystallwasser bei 130—140° ab. — Sulfat. Ziemlich leicht löslich.

4′-Oxy-6-methoxy-2′-methyl-dichinolyl-(2.7′ oder 2.5′), β-[Oxy-methoxy-methyl-dichinolyl] $C_{20}H_{16}O_2N_2$, Formel IV oder III. *B.* s. bei der vorhergehenden Verbindung (BAYER & Co., D. R. P. 55009; *Frdl.* 2, 123). — F: 320°. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure eine bei 265° schmelzende Verbindung. — Sulfat. Schwer löslich.

3. Dioxy-Verbindungen $C_{20}H_{16}O_2N_2$.

1. ***2.5-Bis-[4-oxy-styryl]-pyrazin*** $C_{20}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

[Formel: HO·C₆H₄·CH:CH·C₄H₂N₂·CH:CH·C₆H₄·OH]

2.5-Bis-[4-methoxy-styryl]-pyrazin $C_{22}H_{20}O_2N_2 = N_2C_4H_2(CH:CH\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3)_2$. *B.* Beim Erhitzen von 2.5-Dimethyl-pyrazin mit Anisaldehyd bei Gegenwart von etwas Zinkchlorid im Rohr auf 160° (FRANKE, *B.* 38, 3726). — Gelbe Blättchen (aus Benzol und Chloroform), gelbliche Krystalle mit $1H_2O$ (aus verd. Essigsäure). Schmilzt wasserfrei bei 235°, wasserhaltig bei 113—114°. Die wasserfreie Base ist leicht löslich in Chloroform, Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol und Äther. — $C_{22}H_{20}O_2N_2 + HCl + HgCl_2 + 3H_2O$. Gelblicher Niederschlag. F: 96°. — Pikrat $C_{22}H_{20}O_2N_2 + C_6H_3O_7N_3$. Hochrote Krystalle mit $2CHCl_3$ (aus Chloroform). F: 217°.

2. ***2.7-Dioxy-2.3-diphenyl-1.2-dihydro-chinoxalin*** $C_{20}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

[Strukturformel: HO, N, C·C₆H₅, NH, C(C₆H₅)·OH]

1-Aryl-2-oxy-7-alkyloxy-2.3-diphenyl-1.2-dihydro-chinoxaline. Vgl. 4-Aryl-6-alkyloxy-2.3-diphenyl-chinoxaliniumhydroxyde, S. 469, 470.

3. ***2.2′-Dioxy-4.4′-dimethyl-dichinolyl-(6.6′)*** („Dioxydilepidin") $C_{20}H_{16}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Stehenlassen von N.N′-Bis-acetoacetyl-benzidin (Bd. XIII, S. 231) mit konz. Schwefelsäure (HEIDRICH, *M.* 19, 705). — Flockige Substanz. Schmilzt oberhalb 300°. Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, schwer in siedendem Eisessig. Unlöslich in verd. Alkalilaugen und Mineralsäuren, löslich in konz. Schwefelsäure.

[Strukturformel: CH₃, CH₃, HO, N, N, OH]

4. Dioxy-Verbindungen $C_{21}H_{18}O_2N_2$.

1. ***2.7-Dioxy-5-methyl-2.3-diphenyl-1.2-dihydro-chinoxalin*** $C_{21}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

[Strukturformel: CH₃, HO, N, C·C₆H₅, NH, C(C₆H₅)·OH]

1-p-Tolyl-2-oxy-7-äthoxy-5-methyl-2.3-diphenyl-1.2-dihydro-chinoxalin $C_{30}H_{28}O_2N_2 =$

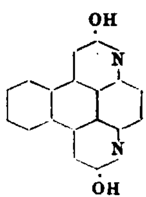
$$(C_2H_5\cdot O)(CH_3)C_6H_2\left\langle\begin{matrix}N\!=\!=\!=\!=\!C\cdot C_6H_5\\ N(C_6H_4\cdot CH_3)\cdot C(C_6H_5)\cdot OH\end{matrix}\right.$$

Vgl. 1-p-Tolyl-7-äthoxy-5-methyl-2.3-diphenyl-chinoxaliniumhydroxyd, S. 471.

2. *2.7-Dioxy-6-methyl-2.3-diphenyl-1.2-dihydro-chinoxalin* $C_{21}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

1-Aryl-2-oxy-7-alkyloxy-6-methyl-2.3-diphenyl-1.2-dihydro-chinoxaline. Vgl. 1-Aryl-7-alkyloxy-6-methyl-2.3-diphenyl-chinoxalinium-hydroxyde, S. 471, 472.

13. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_2N_2$.



1. 2.7-Dioxy-4.5-o-phenylen-1.8-phenanthrolin $C_{18}H_{10}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von 1.4-Bis-acetamino-anthrachinon mit fein gepulvertem Ätzkali in Nitrobenzol auf 140° (BAYER & Co., D. R. P. 203752; *C.* **1908** II, 1658; *Frdl.* **9**, 735). — Löslich in Pyridin mit roter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelblichbraun mit Fluorescenz.

2. Dioxy-Verbindungen $C_{20}H_{14}O_2N_2$.

1. *5.6-Dioxy-2.3-diphenyl-chinoxalin* $C_{20}H_{14}O_2N_2$, Formel I.

6-Oxy-5-methoxy-2.3-diphenyl-chinoxalin $C_{21}H_{16}O_2N_2$, Formel II. *B.* Aus 3.4-Diamino-brenzcatechin-2-methyläther und Benzil in Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (FICHTER, SCHWAB, *B.* **39**, 3341). — Braunrote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 235°.

2. *5.8-Dioxy-2.3-diphenyl-chinoxalin* $C_{20}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel (R = H).

5.8-Diäthoxy-2.3-diphenyl-chinoxalin $C_{24}H_{22}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel ($R = C_2H_5$). *B.* Bei der Reduktion von 2.3-Dinitro-hydrochinon-diäthyläther mit Zinnchlorür und Zinn in konz. Salzsäure und Alkohol auf dem Wasserbad und nachfolgenden Behandlung des (nicht rein erhaltenen) 2.3-Diamino-hydrochinon-diäthyläther-hydrochlorids mit Benzil in heißem Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (NIETZKI, RECHBERG, *B.* **23**, 1212). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 163°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe.

3. *2.3-Bis-[4-oxy-phenyl]-chinoxalin* $C_{20}H_{14}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

2.3-Bis-[3.5-dichlor-4-oxy-phenyl]-chinoxalin $C_{20}H_{10}O_2N_2Cl_4 = N_2C_8H_4(C_6H_2Cl_2\cdot OH)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 3.5.3'.5'-Tetrachlor-4.4'-dioxy-benzil mit o-Phenylendiamin in Eisessig (ZINCKE, FRIES, *A.* **325**, 89). — Krystalle (aus Eisessig). F: 256—257°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

2.3-Bis-[3.5-dibrom-4-oxy-phenyl]-chinoxalin $C_{20}H_{10}O_2N_2Br_4 = N_2C_8H_4(C_6H_2Br_2\cdot OH)_2$. *B.* Beim Erwärmen von 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-dioxy-benzil mit o-Phenylendiamin in Eisessig (ZINCKE, FRIES, *A.* **325**, 91). — Gelbliche Tafeln (aus Eisessig). F: 240°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

3. 4.5-Diphenyl-2-[3.4-dioxy-phenyl]-imidazol $C_{21}H_{16}O_2N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C—N \\ C_6H_5\cdot C\cdot NH \end{matrix} > C\cdot C_6H_3(OH)_2$.

4.5-Diphenyl-2-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-imidazol $C_{22}H_{18}O_2N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C—N \\ C_6H_5\cdot C\cdot NH \end{matrix} > C\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Benzil mit Vanillin und Ammoniumcarbonat im Rohr (RADZISZEWSKI, *C.* **1909** I, 1884). — Krystalle. F: 243°. Löslich in Alkohol. — $C_{22}H_{18}O_2N_2 + HCl$. Nadeln. F: 154°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — Chloroplatinat. Gelb. Zersetzt sich bei ca. 230°. Schwer löslich in Alkohol.

1-Methyl-4.5-diphenyl-2-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-imidazol $C_{23}H_{20}O_2N_2$ = $\begin{matrix} C_6H_5\cdot C——N \\ C_6H_5\cdot C\cdot N(CH_3) \end{matrix} > C\cdot C_6H_3(OH)\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erwärmen von 4.5-Diphenyl-2-[4-oxy-3-methoxy-phenyl]-imidazol mit Methyljodid in Alkohol (RADZISZEWSKI, *C.* **1909** I, 1884). — Nadeln. F: 230°. Löslich in Alkohol und Äther.

14. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_2N_2$.

1. Dioxy-Verbindungen $C_{20}H_{12}O_2N_2$.

1. ***3.4-Dioxy-1.2;7.8-dibenzo-phenazin*** $C_{20}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

3.4-Diacetoxy-1.2;7.8-dibenzo-phenazin $C_{24}H_{16}O_4N_2$ = $N_2C_{20}H_{10}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 3.4-Dioxo-3.4-dihydro-1.2;7.8-dibenzo-phenazin und Zinkstaub in Eisessig und Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (FISCHER, SCHINDLER, *B.* **41**, 391). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig-Essigsäureanhydrid). Schmilzt oberhalb 270° unter Zersetzung. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln außer in siedendem Pyridin und Acetessigester. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe.

2. ***3.6-Dioxy-1.2;7.8-dibenzo-phenazin*** $C_{20}H_{12}O_2N_2$, Formel I.

3.6-Dioxy-1.2;7.8-dibenzo-phenazin-hydroxyphenylat-(10), 10-Phenyl-3.6-dioxy-1.2;7.8-dibenzo-phenaziniumhydroxyd $C_{26}H_{18}O_3N_2$, Formel II. — Chlorid $C_{26}H_{17}O_2N_2\cdot Cl$. *B.* Aus 10-Phenyl-6-amino-1.2;7.8-dibenzo-phenazon-(3) (Syst. No. 3773) (FISCHER, HEPP, *A.* **286**, 230), aus 10-Phenyl-6-anilino-1.2;7.8-dibenzo-phenazon-(3) (Syst. No. 3773) (F., H., *A.* **272**, 337), aus Anhydro-[10-phenyl-3.6-diamino-1.2;7.8-dibenzo-phenaziniumhydroxyd] (Naphthylrot; Syst. No. 3758) (F., H., *A.* **286**, 230), aus Anhydro-[10-phenyl-3-amino-6-anilino-1.2;7.8-dibenzo-phenaziniumhydroxyd] (Naphthylviolett; Syst. No. 3758) (F., H., *A.* **272**, 337) sowie aus Anhydro-[10-phenyl-3.6-dianilino-1.2;7.8-dibenzo-phenaziniumhydroxyd] (Naphthylblau; Syst. No. 3758) (F., H., *A.* **262**, 239) beim Erhitzen mit konz. Salzsäure und Eisessig im Rohr auf ca. 200°. Rotgelbe Krystalle. Löst sich in Alkohol eosinfarben mit grünlichgelber Fluorescenz (F., H., *A.* **272**, 337).

Anhydrid, 10-Phenyl-6-oxy-1.2;7.8-dibenzo-phenazon-(3), Oxynaphthindon $C_{26}H_{16}O_2N_2$, Formel III bezw. IV. *B.* Beim Kochen von 10-Phenyl-3.6-dioxy-1.2;7.8-dibenzo-phenaziniumchlorid mit Ammoniak (FISCHER, HEPP, *A.* **272**, 337). — Blättchen (aus Benzol-Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 300° (F., H., *A.* **272**, 337). Löslich in Alkohol oder in Benzol-Alkohol mit rosenroter Farbe und intensiv orangegelber Fluorescenz (F., H., *A.* **262**, 239; **272**, 337).

Tribromderivat $C_{26}H_{13}O_2N_2Br_3$. *B.* Aus 10-Phenyl-6-oxy-1.2;7.8-dibenzo-phenazon-(3) und Brom in Chloroform (FISCHER, HEPP, *A.* **272**, 345). — Rötliche Blätter. Leicht löslich in Alkohol mit weinroter Farbe, löslich in Chloroform, schwer löslich in Benzol.

10-Phenyl-6-methoxy-1.2;7.8-dibenzo-phenazon-(3) $C_{27}H_{18}O_2N_2$ = $N_2C_{26}H_{15}O(O\cdot CH_3)$. *B.* Beim Erhitzen von 10-Phenyl-6-oxy-1.2;7.8-dibenzo-phenazon-(3) mit Methyljodid und methylalkoholischer Kalilauge auf 100° (FISCHER, HEPP, *A.* **272**, 345). — Blättchen. Schmilzt oberhalb 330°. Schwer löslich in Äther und Benzol, leicht in Alkohol und in Eisessig mit kirschroter Farbe und gelbroter Fluorescenz.

10-Phenyl-6-äthoxy-1.2;7.8-dibenzo-phenazon-(3) $C_{28}H_{20}O_2N_2$ = $N_2C_{26}H_{15}O(O\cdot C_2H_5)$. *B.* Beim Erhitzen von 10-Phenyl-6-oxy-1.2;7.8-dibenzo-phenazon-(3) mit Äthyljodid und alkoh. Kalilauge auf 100° (FISCHER, HEPP, *A.* **272**, 344). — Rote Blättchen oder Nadeln. Schmilzt oberhalb 340°. Schwer löslich in Äther und Benzol, leicht in Chloroform und mit blutroter Farbe in Alkohol.

10-Phenyl-6-acetoxy-1.2;7.8-dibenzo-phenazon-(3) $C_{28}H_{18}O_3N_2$ = $N_2C_{26}H_{15}O(O\cdot CO\cdot CH_3)$. *B.* Beim Kochen von 10-Phenyl-6-oxy-1.2;7.8-dibenzo-phenazon-(3) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und etwas geschmolzenem Natriumacetat (FISCHER, HEPP, *A.* **272**, 343). — Rote Nadeln (aus Benzol und etwas Alkohol). Schmilzt bei 290—295°. Schwer löslich in Äther und Benzol, leichter in Alkohol und Xylol, sehr leicht in Chloroform. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

10-Phenyl-6-benzoyloxy-1.2;7.8-dibenzo-phenazon-(3) $C_{33}H_{20}O_3N_2$ = $N_2C_{26}H_{15}O\cdot(O\cdot CO\cdot C_6H_5)$. *B.* Aus 10-Phenyl-6-oxy-1.2;7.8-dibenzo-phenazon-(3) und Benzoylchlorid in Alkalilauge (FISCHER, HEPP, *A.* **272**, 344). — Rotbraune Spieße (aus Benzol + Alkohol). Löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und mit karmoisinroter Farbe und orangefarbener Fluorescenz in Eisessig. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünlichblauer Farbe.

10-α-Naphthyl-3.6-dioxy-1.2; 7.8-dibenzo-phenazinium-hydroxyd $C_{30}H_{20}O_3N_2$, s. nebenstehende Formel. — **Chlorid** $C_{30}H_{19}O_2N_2\cdot Cl$. *B.* Neben 10-α-Naphthyl-6-amino-1.2;7.8-dibenzo-phenazon-(3) beim Erhitzen von 10-α-Naphthyl-3.6-diamino-1.2;7.8-dibenzo-phenaziniumsulfat (Magdalarot, Syst. No. 3758) mit konz. Salzsäure und Eisessig im Rohr auf 200—210° (FISCHER, HEPP, *A.* **286**, 236). Rote Krystalle. Löslich in heißer alkoholisch-wäßriger Salzsäure mit gelbroter Farbe und grüner Fluorescenz.

Anhydrid, 10-α-Naphthyl-6-oxy-1.2; 7.8-dibenzo-phenazon-(3) („**Naphthyloxynaphthindon**") $C_{30}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. chinoide Form. *B.* Beim Behandeln von 10-α-Naphthyl-3.6-dioxy-1.2;7.8-dibenzo-phenaziniumchlorid mit Alkalilauge (FISCHER, HEPP, *A.* **286**, 237). — Grünschimmernde, prismatische Krystalle. Sehr schwer löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Löslich in Alkalilauge. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau und wird beim Verdünnen mit Wasser gelbrot unter Abscheidung gelbroter Flocken.

3. ***5.8-Dioxy-1.2; 3.4-dibenzo-phenazin, 5.8-Dioxy-[phenanthreno-9′.10′:2.3-chinoxalin]***[1]) $C_{20}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

5.8-Diäthoxy-1.2; 3.4-dibenzo-phenazin $C_{24}H_{20}O_2N_2 = N_2C_{20}H_{10}(O\cdot C_2H_5)_2$. *B.* Bei der Reduktion von 2.3-Dinitro-hydrochinon-diäthyläther mit Zinnchlorür und Zinn in konz. Salzsäure und Alkohol auf dem Wasserbad und nachfolgender Behandlung des (nicht rein erhaltenen) 2.3-Diamino-hydrochinon-diäthyläther-hydrochlorids mit Phenanthrenchinon in Eisessig (NIETZKI, RECHBERG, *B.* **23**, 1212). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 260°.

4. ***6.7-Dioxy-1.2; 3.4-dibenzo-phenazin, 6.7-Dioxy-[phenanthreno-9′.10′:2.3-chinoxalin]***[1]) $C_{20}H_{12}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

6.7-Dimethoxy-1.2; 3.4-dibenzo-phenazin $C_{22}H_{16}O_2N_2 = N_2C_{20}H_{10}(O\cdot CH_3)_2$. *B.* Aus 4.5-Diamino-veratrol (Bd. XIII, S. 782) und Phenanthrenchinon in heißem Alkohol und Essigsäure (MOUREU, *C. r.* **125**, 33). — Hellgelbe Nadeln (aus Toluol). F: 255°. Gibt beim Behandeln mit Schwefelsäure eine violette Färbung.

2. **3′.4′ (oder 5″.6″)-Dioxy-6-methyl-[dibenzo-1′.2′:1.2; 1″.2″:3.4-phenazin]**[1]), **5′.6′(oder 3′.4′)-Dioxy-6-methyl-[phenanthreno-9′.10′:2.3-chinoxalin]**[1]) $C_{21}H_{14}O_2N_2$, Formel I oder II.

4′ (oder 5″)-Methoxy-3′ (oder 6″)-acetoxy-6-methyl-[dibenzo-1′.2′:1.2; 1″.2″:3.4-phenazin] $C_{24}H_{18}O_3N_2$, Formel III oder IV. *B.* Beim Kochen von 3-Methoxy-4-acetoxy-phenanthrenchinon mit 3.4-Diamino-toluol in Eisessig und Methanol (VONGERICHTEN, *B.* **31**, 53). — Gelbe Nadeln. F: 212°. Löslich in konz. Salzsäure mit carminroter Farbe. Die intensiv grünblaue Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Verdünnen mit Wasser blauviolett und scheidet dann ein Sulfat in roten Flocken ab. — Wird beim Kochen mit konz. Natronlauge verseift.

---

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

3'.4' (oder 5''.6'') - Diacetoxy - 6 - methyl - [dibenzo - 1'.2' : 1.2; 1''.2'' : 3.4 - phenazin] $C_{25}H_{18}O_4N_2 = N_2C_{21}H_{12}(O\cdot CO\cdot CH_3)_2$. *B.* Bei der Kondensation von 3.4-Diacetoxy-phenanthrenchinon mit 3.4-Diamino-toluol (VONGERICHTEN, *B.* **32**, 1521). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 215—218°. Die intensiv blaue Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Verdünnen mit Wasser rot. — Wird von methylalkoholischer Natronlauge schon in der Kälte verseift.

4' (oder 5'')-Methoxy-3' (oder 6'')-benzoyloxy-6-methyl-[dibenzo-1'.2' : 1.2; 1''.2'' : 3.4-phenazin] $C_{29}H_{20}O_3N_2 = N_2C_{21}H_{12}(O\cdot CH_3)(O\cdot CO\cdot C_6H_5)$. *B.* Aus 3-Methoxy-4-benzoyloxy-phenanthrenchinon und 3.4-Diamino-toluol (VONGERICHTEN, *B.* **31**, 3201). — Gelbliche Nadeln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe. — Gibt beim Verseifen mit alkoh. Natronlauge eine bordeauxrote Lösung.

15. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-30}O_2N_2$.

2.7-Dioxy-2.3-diphenyl-1.2-dihydro-5.6-benzo-chinoxalin $C_{24}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel.

HO· N=C·C₆H₅ NH—C(C₆H₅)·OH

2 - Oxy - 7 - äthoxy - 1.2.3 - triphenyl - 1.2 - dihydro-5.6 - benzo - chinoxalin $C_{32}H_{26}O_2N_2 = C_2H_5\cdot O\cdot C_{10}H_5\langle{}^{N=\!=\!=C\cdot C_6H_5}_{N(C_6H_5)\cdot C(C_6H_5)\cdot OH}$. Vgl. 7-Äthoxy-1.2.3-triphenyl-5.6-benzo-chinoxaliniumhydroxyd, S. 477.

16. Dioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-38}O_2N_2$.

Dioxy-Verbindungen $C_{28}H_{18}O_2N_2$.

1. ***Dihydroanthranonazin*** $C_{28}H_{18}O_2N_2 = C_6H_4\left\{{C(OH) \atop CH}\right\}C_6H_2<{NH \atop NH}>C_6H_2\left\{{CH \atop C(OH)}\right\}C_6H_4$ ist desmotrop mit $C_6H_4<{CH_2 \atop CO}>C_6H_2<{NH \atop NH}>C_6H_2<{CO \atop CH_2}>C_6H_4$, Syst. No. 3608.

2. ***9.10 (oder 10.11) - Dioxy - 2.9'; 9.2'-diimino-9.11-dihydro-dianthryl-(1.1'), Flavanthrinolhydrat*** $C_{28}H_{18}O_2N_2$, Formel I oder II, ist desmotrop mit 9 (oder 11)-Oxy-10-oxo-2.9'; 9.2'- diimino - 9.10.11.12 - tetra - hydro - dianthryl - (1.1'), Syst. No. 3635.

I. OH HO HN H NH   II. OH H HN OH NH

3. ***10.10' - Dioxy - 2.9'; 9.2' - diimino - 9.10 - dihydro - dianthryl - (1.1'), α - Hexahydroflavanthren*** $C_{28}H_{18}O_2N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 10-Oxy-10'-oxo-2.9'; 9.2'-diimino-9.10.10'.12'-tetrahydro-dianthryl-(1.1'), Syst. No. 3635.

OH HN NH H H OH

C. Trioxy-Verbindungen.

1. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_3N_2$.

Trioxy-Verbindungen $C_4H_4O_3N_2$.

1. ***2.4.5 - Trioxy - pyrimidin (Isobarbitursäure)*** $C_4H_4O_3N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.4.5-Trioxo-hexahydropyrimidin, Syst. No. 3615.

OH HO· N N ·OH

4.5 - Diäthoxy - 2 - äthylmercapto - pyrimidin $C_{10}H_{16}O_2N_2S$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 4-Chlor-5-äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidin mit der berechneten Menge Natriumäthylat (JOHNSON, HEYL, *Am.* **38**, 246). — $C_{10}H_{16}O_2N_2S + HCl$. Hygroskopische Prismen. F: 129—131° (Zers.).

O·C₂H₅ C₂H₅·O· N N ·S·C₂H₅

5-Äthoxy-2-äthylmercapto-4-rhodan-pyrimidin $C_9H_{11}ON_3S_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-5-äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidin mit Kaliumrhodanid in Alkohol (JOHNSON, McCOLLUM, *Am.* **36**, 141). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 66—67°. Löslich in heißem Alkohol und Benzol. Löslich in konz. Salzsäure. — Wird beim Erwärmen mit wäßr. Ammoniak nicht verändert. Lagert sich beim Erhitzen auf 105—110° oder beim Kochen mit Alkohol in 4-Thiocarbonylamino-5-äthoxy-2-äthylmercapto-pyrimidin (Syst. No. 3773 a) um. Bei Einw. von Thiobenzoesäure oder Thioessigsäure entsteht 5-Äthoxy-4-mercapto-2-äthylmercapto-pyrimidin (Syst. No. 3636).

2. ***2.4.6-Trioxy-pyrimidin (Barbitursäure)*** $C_4H_4O_3N_2$, s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.4.6-Trioxo-hexahydropyrimidin, Syst. No. 3615.

2.4.6 - Trimethoxy - pyrimidin $C_7H_{10}O_3N_2 = N_2C_4H(O\cdot CH_3)_3$. *B.* Aus 2.4.6-Trichlor-pyrimidin und überschüssiger Natriummethylat-Lösung bei 100° (BÜTTNER, *B.* **36**, 2235). — Nadeln. F: 53°. Kp: 232°.

2. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_3N_2$.

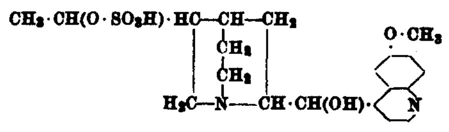
[5-(α-Oxy-äthyl)-chinuclidyl-(2)]-[6-oxy-chinolyl-(4)]-carbinol, Oxydihydrocuprein $C_{19}H_{24}O_3N_2$, Formel I.

Oxydihydrochinin, Oxyhydrochinin $C_{20}H_{26}O_3N_2$, Formel II. Ist ein Gemisch von Diastereoisomeren (GIEMSA, OESTERLIN, *B.* **64** [1931], 58. — *B.* Beim Kochen von Oxy-



dihydrochininschwefelsäure mit verd. Schwefelsäure (Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 152174; *C.* **1904** II, 166; *Frdl.* **7**, 697). — Bitterschmeckendes Krystallpulver. Sehr schwer löslich in Wasser, Benzol, Äther und Chloroform, sehr leicht in Alkohol und Aceton (Chininfabr. Z. & Co.). — Hydrochlorid. Nadeln mit $2H_2O$. Zersetzt sich bei ca. 175° (Chininfabr. Z. & Co.). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Oxydihydrochininschwefelsäure $C_{20}H_{26}O_6N_2S$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. GIEMSA, OESTERLIN, *B.* **64** [1931], 58, 60. — *B.* Aus den Salzen des Chinins und konz. Schwefelsäure unter Kühlung (SCHÜTZENBERGER, *A.* **108**, 353; HESSE, *A.* **267**, 140; Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 152174; *C.* **1904** II, 166; *Frdl.* **7**, 697). — Pulver. Leicht löslich in Wasser mit blauer Fluorescenz; stark linksdrehend (H.). — Die wäßr. Lösung wird durch Einw. von Chlor und überschüssigem Ammoniak intensiv dunkelgrün (H.). — Liefert beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Oxydihydrochinin (Chininfabr. Z. & Co.).



Salpetersäureester des Nitrooxydihydrochinins („Dinitrochinin") $C_{20}H_{24}O_7N_4$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Chininfabr. ZIMMER & Co., D. R. P. 283537; *C.* **1915** I, 1032; *Frdl.* **12**, 752. — *B.* Aus Chinin und Salpeterschwefelsäure unter Kühlung (RENNIE, *Soc.* **39**, 470). — Amorph. Gibt beim Erhitzen auf 130° Wasser ab. Leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser und Äther. Leicht löslich in Mineralsäuren.

3. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_3N_2$.

2.3.6-Trioxy-phenazin $C_{12}H_8O_3N_2$, Formel III.

Anhydro-[10-phenyl-2.3.6-trioxy-phenaziniumhydroxyd], 9-Phenyl-3.7-dioxy-phenazon-(2), 2.6-Dioxy-aposafranon $C_{18}H_{12}O_3N_2$, Formel IV bezw. V. *B.* Beim Erhitzen

von 9-Phenyl-7-amino-3-anilino-phenazon-(2)-anil (Syst. No. 3766) mit verd. Schwefelsäure unter Druck auf 230—250° (O. FISCHER, HEPP, *B.* **29**, 369). — Braungelbe Nadeln. Schmilzt oberhalb 280°. Löslich in verd. Natronlauge mit rotgelber Farbe.

4. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_3N_2$.

3.3'.4'-Trioxy-[benzo-1'.2':1.2-phenazin] [1]) (6.7.8-Trioxy-naphthophenazin) $C_{16}H_{10}O_3N_2$, Formel I.

I. [Strukturformel] II. [Strukturformel]

4.5'.6'-Trichlor-3.3'.4'-trioxy-[benzo-1'.2':1.2-phenazin] [1]) $C_{16}H_7O_3N_2Cl_3$, Formel II. *B.* Beim Kochen von 2.3.7.8-Tetrachlor-5.6-dioxy-naphthochinon-(1.4) mit o-Phenylendiamin in Alkohol (ZINCKE, SCHMIDT, *A.* **286**, 54). — Grünlichbraunrote Blättchen und Nadeln. Schmilzt noch nicht bei 250°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

4.5'.6'-Trichlor-3.3' (oder 3.4')-dioxy-4' (oder 3')-acetoxy-[benzo-1'.2':1.2-phenazin] [1]) $C_{18}H_9O_4N_2Cl_3$, Formel III oder IV. *B.* Beim Kochen von o-Phenylendiamin mit

III. [Strukturformel] IV. [Strukturformel]

2.3.7.8-Tetrachlor-5.6-diacetoxy-naphthochinon-(1.4) in Alkohol (ZINCKE, SCHMIDT, *A.* **286**, 55). — Bräunliche Nadeln. Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

4.5'.6'-Trichlor-3.3'.4'-triacetoxy-[benzo-1'.2':1.2-phenazin] [1]) $C_{22}H_{13}O_6N_2Cl_3$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 4.5'.6'-Trichlor-3.3'.4'-trioxy-[benzo-1'.2':1.2-phenazin] oder seines Monoacetylderivates (s. o.) mit Acetanhydrid (ZINCKE, SCHMIDT, *A.* **286**, 54, 55). — Gelbliche Prismen (aus Acetanhydrid). Schmilzt noch nicht bei 250°.

[Strukturformel]

5. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_3N_2$.

Trioxy-Verbindungen $C_{21}H_{18}O_3N_2$.

1. ***2.4.5-Tris-[2-oxy-phenyl]-Δ²-imidazolin, o.o'.o''-Trioxy-amarin*** $C_{21}H_{18}O_3N_2 = \begin{matrix} HO\cdot C_6H_4\cdot HC—N \\ HO\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot NH \end{matrix} \!>\! C\cdot C_6H_4\cdot OH$.

2.4.5-Tris-[2-äthoxy-phenyl]-Δ²-imidazolin, o.o'.o''-Triäthoxy-amarin (Äthylsalidin) $C_{27}H_{30}O_3N_2 = \begin{matrix} C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot HC—N \\ C_2H_5\cdot O\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot NH \end{matrix} \!>\! C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot C_2H_5$. *B.* Beim Erhitzen von Hydrosalicylamid-triäthyläther (Bd. VIII, S. 48) auf 160—165° (PERKIN, *Soc.* **20**, 426; *A.* **145**, 310). — Amorph. — Hydrochlorid. Amorph. Sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in siedendem Wasser. — $2C_{27}H_{30}O_3N_2 + 2HCl + PtCl_4$. Blaßorangefarbenes, krystallinisches Pulver.

2. ***2.4.5-Tris-[4-oxy-phenyl]-Δ²-imidazolin, p.p'.p''-Trioxy-amarin*** $C_{21}H_{18}O_3N_2 = \begin{matrix} HO\cdot C_6H_4\cdot HC—N \\ HO\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot NH \end{matrix} \!>\! C\cdot C_6H_4\cdot OH$.

2.4.5-Tris-[4-methoxy-phenyl]-Δ²-imidazolin, p.p'.p''-Trimethoxy-amarin, Anisin $C_{24}H_{24}O_3N_2 = \begin{matrix} CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot HC—N \\ CH_3\cdot O\cdot C_6H_4\cdot HC\cdot NH \end{matrix} \!>\! C\cdot C_6H_4\cdot O\cdot CH_3$. *B.* Beim Erhitzen von Anishydramid (Bd. VIII, S. 75) auf 165—170° (BERTAGNINI, *A.* **88**, 128). — Nadeln mit 1 H_2O

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

(aus verd. Alkohol) (exsiccatortrocken) vom Schmelzpunkt 118°; wasserfreie Prismen (aus Benzol + etwas Ligroin) vom Schmelzpunkt 148° (O. FISCHER, PRAUSE, *J. pr.* [2] 77, 130). Verbrennungswärme bei konstantem Volumen: 3024,6 kcal/Mol (DELÉPINE, *C. r.* 126, 343). Kaum löslich in siedendem Wasser, schwer in Äther, löslich in Alkohol (B.). — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol N.N'-Dianisal-α.α'-bis-[4-methoxy-phenyl]-äthylendiamin (Bd. XIII, S. 814) (F., P.). — Schmeckt bitter (B.). — $C_{24}H_{24}O_3N_2+HCl+H_2O$. Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser (B.). — $2C_{24}H_{24}O_3N_2+2HCl+PtCl_4$. Hellorangefarbene Blättchen. Schwer löslich in Alkohol (B.). — Pikrat. Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 184° (F., P.).

6. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_3N_2$.

3'.4'.5'' (oder 4'.5''.6'') - Trioxy - 6 - methyl - [dibenzo - 1'.2': 1.2; 1''.2'': 3.4-phenazin][1]), 3'.5'.6' (oder 3'.4'.6') - Trioxy - 6 - methyl - [phenanthreno-9'.10': 2.3-chinoxalin][1]) $C_{21}H_{14}O_3N_2$, Formel I oder II.

I. II.

3' (oder 6'') - Oxy - 4'.5''- dimethoxy - 6 - methyl - [dibenzo-1'.2': 1.2; 1''.2'': 3.4-phenazin][1]) $C_{23}H_{18}O_3N_2$, Formel III oder IV. *B.* Aus 4-Oxy-3.6-dimethoxy-phenanthrenchinon (Thebaolchinon, Bd. VIII, S. 519) und 3.4-Diamino-toluol in alkoholisch-essigsaurer Lösung (FREUND, GÖBEL, *B.* 30, 1392). — Gelbe Flocken. F: 192°. Schwer löslich in Eisessig. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau. Wird durch konz. Salzsäure purpurrot gefärbt.

III. IV.

4'.5''-Dimethoxy-3' (oder 6'')-acetoxy-6-methyl-[dibenzo-1'.2': 1.2; 1''.2'': 3.4-phenazin][1]) $C_{25}H_{20}O_4N_2$, Formel V oder VI. *B.* Aus 3.6-Dimethoxy-4-acetoxy-phenanthrenchinon und 3.4-Diamino-toluol in alkoholisch-essigsaurer Lösung (FREUND, GÖBEL, *B.* 30, 1391). — Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 201—203°.

V. VI.

7. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-36}O_3N_2$.

9.10.10' (oder 10.11.10') - Trioxy - 2.9'; 9.2' - diimino - 9.11.9'.10'-tetrahydro-dianthryl-(1.1'), α - Hexahydro - flavanthrenhydrat $C_{28}H_{20}O_3N_2$, Formel VII oder VIII, ist desmotrop mit 9.10' (oder 11.10')-Dioxy-10-oxo-2.9'; 9.2'-diimino-9.10.11.12.9'.10'-hexahydro-dianthryl-(1.1') (Syst. No. 3636).

VII. VIII.

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

8. Trioxy-Verbindungen $C_nH_{2n-38}O_3N_2$.

1'.4'.1''-Trioxy-9.10-dihydro-[dinaphtho-2'.3':1.2;2''.3'':5.6-phenazin][1]**), Trioxy-dihydro-asymm.-diang.-dianthrazin** $C_{28}H_{18}O_3N_2$, Formel I, bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen der Verbindung $C_{28}H_{16}O_3N_2$ der Formel II (Syst. No. 3623) oder der Verbindung $C_{28}H_{14}O_3N_2$ der Formel III (Syst. No. 3623) mit einer

I. II. III.

alkal. Lösung von Natriumhydrosulfit $Na_2S_2O_4$ auf 70—80° (SCHOLL, STEGMÜLLER, *B.* 40, 931). Beim Erhitzen von Indanthren (Syst. No. 3632) mit einer alkal. Lösung von Natriumhydrosulfit $Na_2S_2O_4$ auf dem Wasserbad (SCH., ST., *B.* 40, 931). — Die freie Base bezw. ihr Natriumsalz oxydiert sich an der Luft sehr leicht zu der Verbindung $C_{28}H_{16}O_3N_2$ (Formel II). — $Na_2C_{28}H_{16}O_3N_2$. Braun. Unlöslich in heißer verdünnter Natronlauge, schon in der Kälte löslich in methylalkoholischer Kalilauge mit roter Farbe.

D. Tetraoxy-Verbindungen.

1. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_4N_2$.

1. **2-[l-Arabo-tetraoxybutyl]-benzimidazol** $C_{11}H_{14}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. SCHILLING, *B.* 34, 905; OHLE, *B.* 67 [1934], 157. — *B.* Bei mehrfachem Abdampfen der neutralen oder schwach essigsauren wäßrigen Lösung von 1 Mol o-Phenylendiamin und 2 Mol l-Arabinose (GRIESS, HARROW, *B.* 20, 3112). — Nadeln (aus Wasser). Schmeckt schwach bitter (GR., HA.). Schmilzt unter Zersetzung bei 235° (GR., HA.), 234° (O.). $[\alpha]_D^{20}$: +52,0° (5 n-Salzsäure; c = 1,6) (O.). Schwer löslich in heißem Wasser, noch schwerer in kaltem Wasser, fast unlöslich in Äther (GR., HA.). Leicht löslich in Kalilauge, wird aber bei Neutralisation mit Essigsäure wieder ausgeschieden (GR., HA.). — Erleidet bei 100° im Vakuum über P_2O_5 keinen Gewichtsverlust (O.). Wird beim Kochen mit starker Kalilauge oder Salzsäure nicht zersetzt (GR., HA.). — $C_{11}H_{14}O_4N_2 + HCl$. Blättchen (aus verdünnter heißer Salzsäure) (GR., HA.). Leicht löslich in kaltem Wasser. — $C_{11}H_{14}O_4N_2 + HBr$. Blättchen (GR., HA.). Leicht löslich in kaltem Wasser.

2. **5(bezw. 6)-Methyl-2-[l-arabo-tetraoxybutyl]-benzimidazol** $C_{12}H_{16}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. SCHILLING, *B.* 34, 905; OHLE, *B.* 67 [1934], 157. — *B.* Aus 3.4-Diamino-toluol und l-Arabinose (GRIESS, HARROW, *B.* 20, 3114). — Nadeln. F: 238° (GR., HA.). Schmeckt schwach bitter (GR., HA.). Schwer löslich in Wasser (GR., HA.).

$CH_3 \cdot C_6H_3{<}^{N}_{NH}{>}C-C(OH)H-C(H)OH-C(H)OH-CH_2 \cdot OH$

2. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_4N_2$.

1. **2-[d-Arabo-tetraoxybutyl]-chinoxalin** $C_{12}H_{14}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. E. FISCHER, *B.* 22, 92; OHLE, *B.* 67 [1934], 157; KUHN, BÄR, *B.* 67, 899 Anm. 4. — *B.* Bei Einw. von

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

essigsaurem o-Phenylendiamin auf d-Glucose (GRIESS, HARROW, *B.* **20**, 2207). Aus o-Phenylen-bis-glykosimin (Bd. XIII, S. 20) beim kurzen Kochen mit sehr verd. Essigsäure (GR., HA.). Beim Erwärmen einer wäßr. Lösung von d-Glykoson (Bd. I, S. 932) mit o-Phenylendiamin (F.). — Nadeln mit 2 H_2O (aus Wasser) (GR., HA.). Das Krystallwasser wird bei 100° abgegeben (GR., HA.). Nadeln mit 1 H_2O (aus Alkohol); F: 187—188° (Zers.); $[\alpha]_D^{20}$: —75,2° (5 n-Salzsäure; c = 2) (O.). Schmeckt bitter (GR., HA.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol; unlöslich in Äther; leicht löslich in verd. Salzsäure, daraus durch Ammoniak fällbar (GR., HA.). — Reduziert FEHLINGsche Lösung (GR., HA.). Zersetzt sich bei längerem Kochen mit Salzsäure oder Barytwasser (GR., HA.).

2. 6(oder 7)-Methyl-2-[d-arabo-tetraoxybutyl]-chinoxalin, „Anhydroglucodiaminotoluol" $C_{13}H_{16}O_4N_2$, Formel I oder II. *B.* Beim Erwärmen einer

I. (Formel: CH_3-Chinoxalin mit Seitenkette —C(H)(OH)—C(OH)(H)—C(OH)(H)—CH_2·OH) II. (Formel: CH_3-Chinoxalin mit Seitenkette —C(H)(OH)—C(OH)(H)—C(OH)(H)—CH_2·OH)

wäßr. Lösung von d-Glykoson (Bd. I, S. 932) und 3.4-Diamino-toluol (E. FISCHER, *B.* **22**, 93). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt wenig oberhalb 180° unter Zersetzung. Leicht löslich in verd. Salzsäure.

3. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_4N_2$.

4.7.3'.4'(oder 4.7.5'.6')-Tetraoxy-[benzo-1'.2':5.6-indazol], 1'.4'.7'.8'(oder 1'.4'.5'.6')-Tetraoxy-[naphtho-2'.3':3.4-pyrazol] $C_{11}H_8O_4N_2$, Formel III oder IV, bezw. desmotrope Formen. Die von v. PECHMANN, SEEL, *B.* **32**, 2298 so formulierte Verbindung ist im Hinblick auf die Ergebnisse der Arbeit von FIESER, PETERS, *Am. Soc.* **53**

III. IV. V. VI.

[1931], 4080 als $C_{11}H_6O_4N_2$, Formel V oder VI, in Syst. No. 3637 eingeordnet worden. Dasselbe gilt für die beiden Acetylderivate, die als O.O-Diacetyl-Derivat $C_{15}H_{10}O_6N_2$ und als O.O.N-Triacetyl-Derivat $C_{17}H_{12}O_7N_2$ zu formulieren sind.

4. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_4N_2$.

1. 1.2.3.4-Tetraoxy-phenazin $C_{12}H_8O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Versetzen einer verd. Lösung von Tetraoxychinon-Natrium mit 1 Mol o-Phenylendiaminsalz und nachfolgenden Ansäuern mit Essigsäure (KEHRMANN, *B.* **23**, 2448). — Krystalle. Schwer löslich in siedendem Eisessig. Löslich in verd. Mineralsäuren mit dunkelolivgrüner Farbe. — Oxydiert sich leicht zu 1.4-Dioxy-2.3-dioxo-2.3-dihydro-phenazin (Syst. No. 3637).

Anhydro-[9-methyl-1.2.3.4-tetraoxy-phenaziniumhydroxyd], 9-Methyl-1.3.4-trioxy-phenazon-(2) $C_{13}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel, bezw. chinoide Form. *B.* Aus Tetraoxychinon und salzsaurem N-Methyl-o-phenylendiamin beim Erwärmen in schwach essigsaurer Lösung (KEHRMANN, DURET, *B.* **31**, 2440). — Grüne Nadeln oder Blättchen (aus Eisessig). Zersetzt sich zwischen 250° und 255°.

Anhydro-[9-phenyl-1.2.3.4-tetraoxy-phenaziniumhydroxyd], 9-Phenyl-1.3.4-trioxy-phenazon-(2), 1.2.4-Trioxy-aposafranon $C_{18}H_{12}O_4N_2$, Formel VII bezw. VIII. *B.* Beim Erwärmen von Tetraoxychinon mit salzsaurem 2-Amino-diphenylamin in essigsaurer Lösung (KEHRMANN, DURET, *B.* **31**, 2437). Neben anderen Produkten bei der Kondensation von Rhodizonsäure (Bd. VIII, S. 535) mit 1 Mol 2-Amino-diphenylamin (K.,

VII. VIII.

D., *B.* **31**, 2440). — Stahlblauglänzende, braungrüne, dichroitische Nadeln (aus Essigsäure). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Essigsäure und heißer Salzsäure mit grüner Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure erscheint im durchfallenden Lichte in dicken Schichten gelblich olivbraun, in dünnen Schichten rosenrot; auf Wasserzusatz wird die Lösung grün. Die Lösung in Alkalilauge ist rot, wird aber durch Oxydation bald grüngelb. — Bei der Einw. von kalter verdünnter Salpetersäure entsteht eine Verbindung $C_{16}H_{10}O_4N_2$ [Hellgelbe Nadeln (aus Eisessig). Unlöslich in Wasser; löslich in verd. Natronlauge mit gelber Farbe].

9 - Phenyl - 1.3.4 - triacetoxy - phenazon - (2), 1.2.4 - Triacetoxy - aposafranon $C_{24}H_{18}O_7N_2 = N_2C_{18}H_9O(O\cdot CO\cdot CH_3)_3$. *B.* Beim Erhitzen von 1.2.4-Trioxy-aposafranon mit Acetanhydrid und Natriumacetat auf dem Wasserbad (Kehrmann, Duret, *B.* **31**, 2439). — Rotviolette, kupferglänzende Nadeln (aus Benzol). Zersetzt sich zwischen 220° und 225°. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig und Benzol mit rotvioletter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb, nach dem Verdünnen mit Wasser grün.

2. 5.6.7.8-Tetraoxy-2-methyl-phenazin $C_{13}H_{10}O_4N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.4-Diamino-toluol und Tetraoxychinon (Nietzki, Kehrmann, *B.* **20**, 3150). — Dunkelgrüner, krystallinischer Niederschlag. Leicht löslich in verd. Mineralsäuren. — Geht beim Erwärmen an der Luft in 5.8-Dioxy-6.7-dioxo-2-methyl-6.7-dihydro-phenazin (Syst. No. 3637) über.

5. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_4N_2$.

1.4.1'.4'-Tetraoxy-diisochinolyl-(3.3') bezw. **1.4.1'.4'-Tetraoxo-oktahydro-diisochinolyl-(3.3')** $C_{18}H_{12}O_4N_2$, Formel I bezw. II, bezw. weitere desmotrope Formen, **Leukocarbindigo.** *B.* Bei vorsichtiger Oxydation von 4-Oxy-isocarbostyril (Bd. XXI, S. 176) mit der berechneten Menge Kaliumdichromat in heißer verdünnter Salzsäure (Gabriel, Colman, *B.* **35**, 2426). Bei der Reduktion von Carbindigo (Syst. No. 3632) mit alkoh. Schwefelammonium (G., C., *B.* **33**, 997). Aus 4-Oxy-isocarbostyril und frisch gefälltem Carbindigo in heißer Salzsäure (G., C., *B.* **35**, 2427). — Orangegelbe, mikroskopische Nadeln. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumdichromat in heißer Salzsäure Carbindigo (G., C., *B.* **35**, 2427).

6. Tetraoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-38}O_4N_2$.

1'.4'.1''.4''-Tetraoxy-9.10-dihydro-[dinaphtho-2'.3':1.2;2''.3'':5.6-phenazin][1]**, Tetraoxy-dihydro-asymm.-diang.-dianthrazin, 9.10.9'.10'-Tetrahydro-indanthren** $C_{28}H_{18}O_4N_2$, Formel III.

O.O.O.O-Tetraacetyl-tetrahydroindanthren $C_{36}H_{26}O_8N_2 = N_2C_{28}H_{14}(O\cdot CO\cdot CH_3)_4$. *B.* Beim Kochen von Indanthren (Syst. No. 3632) mit Acetylchlorid und Chinolin in Gegenwart von Acetanhydrid (Scholl, Berblinger, *B.* **40**, 398). — Braungelbe, mikroskopische

[1]) Zur Stellungsbezeichnung in diesem Namen vgl. Bd. XVII, S. 1—3.

Nadeln. Löslich in organischen Mitteln mit rötlichgelber Farbe und grüner Fluorescenz. — Liefert mit heißer alkoholischer Kalilauge eine blaue Lösung des Dihydroindanthrens (Syst. No. 3637), beim Erwärmen mit konzentrierter wäßrig-alkalischer Hydrosulfit-Lösung eine braune Lösung (Indanthrenküpe). Bei anhaltendem Kochen mit Chinolin entsteht das Azin der Formel IV (S. 555) (Syst. No. 3609).

O.O.O.O-Tetrabenzoyl-tetrahydroindanthren $C_{56}H_{34}O_8N_2 = N_2C_{28}H_{14}(O\cdot CO\cdot C_6H_5)_4$. *B.* Beim Erwärmen von Indanthren mit Zinkstaub, Natronlauge und Natriumhydrosulfit-Lösung (D: 1,074) auf 50° im Wasserstoffstrom und Behandeln der filtrierten braunen Küpe mit Benzoylchlorid und Natronlauge unter Kühlung (SCHOLL, STEINKOPF, KABACZNIK, *B.* **40**, 393). Beim Kochen von Indanthren mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Chinolin (SCH., BERBLINGER, *B.* **40**, 395). — Gelblichrote Krystalle (aus Nitrobenzol), gelbe Nadeln (aus Pseudocumol). Schmilzt oberhalb 300°. Schwer löslich in siedendem Pseudocumol, leicht in siedendem Nitrobenzol und Chinolin mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. — Zersetzt sich beim Erhitzen für sich unter Abspaltung von Benzoesäure. Beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge entsteht eine blaue Lösung, die beim Versetzen mit Wasser bei Luftzutritt Indanthren abscheidet. Beim Erwärmen mit alkal. Hydrosulfit-Lösung entsteht eine gelbbraune Lösung. Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure (D: 1,52) in der Kälte 1.2;5.6-Diphthalyl-phenazin (Syst. No. 3632). Bei der Einw. von siedendem Chinolin entsteht das Azin der Formel IV (S. 555) (Syst. No. 3609).

E. Pentaoxy-Verbindungen.

Pentaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_5N_2$.

1. 2-[Pentaoxy-n-amyl]-benzimidazol $C_{12}H_{16}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel.

$C_6H_4<^{N}_{NH}>C\cdot[CH(OH)]_4\cdot CH_2\cdot OH$

1. *2-[d-Gluco-pentaoxyamyl]-benzimidazol* $C_{12}H_{16}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. HINSBERG, FUNCKE, *B.* **26**, 3093. — Entsteht neben 2-[d-Arabo-tetraoxybutyl]-chinoxalin bei einmonatiger Einw. von 1 Mol essigsaurem o-Phenylendiamin auf 2 Mol d-Glucose in konzentrierter wäßriger Lösung bei 30° (GRIESS, HARROW, *B.* **20**, 2208). — Blättchen (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther (GR., HA.). Schmeckt schwach bitter (GR., HA.). — Wird durch starke Säuren und Alkalilauge selbst beim Kochen nicht verändert (GR., HA.). Reduziert nicht FEHLINGsche Lösung (GR., HA.). Liefert mit Mineralsäuren zum Teil gut krystallisierende Salze (GR., HA.).

$C_6H_4<^{N}_{NH}>C-C(H)(OH)-C(OH)(H)-C(H)(OH)-C(H)(OH)-CH_2\cdot OH$ (oben: OH H OH OH; unten: H OH H H)

2. *2-[d-Galakto-pentaoxyamyl]-benzimidazol* $C_{12}H_{16}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. HINSBERG, FUNCKE, *B.* **26**, 3093. — *B.* Bei mehrfachem Abdampfen der neutralen oder schwach essigsauren wäßrigen Lösung von 1 Mol o-Phenylendiamin und 2 Mol d-Galaktose (GRIESS, HARROW, *B.* **20**, 3116). — Nadeln. F: 246° (Zers.) (GR., HA.; KUHN, BÄR, *B.* **67** [1934], 904). $[\alpha]_D^{20}$: +50° (Pyridin; c = 0,2), +52,5° (Eisessig; c = 0,2) (KU., B.). Schwer löslich in heißem Wasser, noch schwerer in siedendem Alkohol; unlöslich in Äther (GR., HA.). Schmeckt bitter und brennend (GR., HA.). — Reduziert nicht FEHLINGsche Lösung (GR., HA.). Ist gegenüber Säuren und Alkalilaugen sehr beständig (GR., HA.). — $C_{12}H_{16}O_5N_2 + HCl + 1^1/_2H_2O$. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (GR., HA.). — $C_{12}H_{16}O_5N_2 + HBr$. Nadeln oder Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Salzsäure (GR., HA.).

(Formel: oben OH H H OH; unten H OH OH H)

2. 5(bezw. 6)-Methyl-2-[d-gluco-pentaoxyamyl]-benzimidazol $C_{13}H_{18}O_5N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. HINSBERG, FUNCKE, *B.* **26**, 3093. — *B.* Aus d-Glucose und essigsaurem 3.4-Diamino-toluol (GRIESS, HARROW, *B.* **20**, 2209). — Warzen. Schmeckt schwach bitter (GR., HA.). Ziemlich leicht löslich in Wasser (GR., HA.).

$CH_3\cdot C_6H_3<^{N}_{NH}>C-C-C-C-C-CH_2\cdot OH$ (oben: OH H OH OH; unten: H OH H H)

F. Hexaoxy-Verbindungen.

Hexaoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_6N_2$.

1. **2.5.6.2'.5'.6'-Hexaoxy-dipyridyl-(3.3')** $C_{10}H_8O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. XXII, S. 256.

HO·⟨N⟩(OH)·OH — HO·⟨N⟩(OH)·OH

2. **α.α'-Bis-[2.6-dioxy-pyridyl-(4)]-äthylenglykol** $C_{12}H_{12}O_6N_2$, s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2.6-Dioxy-4-oxymethyl-pyridin bei der Reduktion von 2.6-Dioxy-pyridin-carbonsäure-(4)-amid (Bd. XXII, S. 257) mit Natriumamalgam in alkal. Lösung (EASTERFIELD, SELL, *Soc.* **65**, 31). — Braune Kügelchen. Leicht löslich in heißem Wasser. Sehr leicht löslich in Alkalilaugen.

(HO)₂N⟨⟩—CH(OH)—CH(OH)—⟨⟩N(OH)₂

G. Oktaoxy-Verbindungen.

2.5-Bis-tetraoxybutyl-pyrazin, d-Fructosazin $C_{12}H_{20}O_8N_2$, s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. STOLTE, *B. Ph. P.* **11**, 23; *C.* **1908** I, 224. — *B.* Bei der Einw. von methylalkoholischem Ammoniak auf d-Fructose (LOBRY DE BRUYN, *R.* **18**, 72). Beim Erwärmen der Lösung von d-Glykosamin (Bd. IV, S. 328) in Methanol (L. D. B., VAN EKENSTEIN, *B.* **31**, 2476; *R.* **18**, 81). — Blättchen (aus Wasser). Bräunt sich bei 210—220°, zersetzt sich unter Gasentwicklung bei 232,5° (ST., *B. Ph. P.* **11**, 21). $[\alpha]_D^{15}$: —75° (Wasser; c = 0,4), —80° (Wasser; c = 1) (L. D. B.). Leicht löslich in heißem Wasser, sehr schwer in kaltem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Äther, Eisessig, Chloroform, Benzol, Aceton, Essigester und Petroläther (ST., *B. Ph. P.* **11**, 21). 10 cm^3 einer bei 15° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 0,085 g Substanz (L. D. B.). — Reduziert ammoniakalische Silbernitrat-Lösung in der Kälte, FEHLINGsche Lösung beim Kochen (ST., *B. Ph. P.* **11**, 21). Bei der Oxydation mit alkal. Wasserstoffperoxyd-Lösung entsteht Pyrazin-dicarbonsäure-(2.5) (Syst. No. 3668) (ST., *B. Ph. P.* **11**, 22). Nach Verfütterung von d-Fructosazin an Kaninchen tritt im Harn 5-Oxymethyl-pyrazin-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3690) auf (ST., *Bio. Z.* **12**, 499; *C.* **1908** II, 1196).

HO·CH₂·[CH(OH)]₃·⟨N N⟩·[CH(OH)]₃·CH₂·OH

Oktaacetylderivat $C_{28}H_{36}O_{16}N_2$, s. untenstehende Formel. Das Molekulargewicht ist kryoskopisch in Benzol bestimmt (STOLTE, *B. Ph. P.* **11**, 21). — *B.* Aus d-Fructosazin und

CH₃·CO·O·CH₂·[CH(O·CO·CH₃)]₃·⟨N N⟩·[CH(O·CO·CH₃)]₃·CH₂·O·CO·CH₃

Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat (LOBRY DE BRUYN, *R.* **18**, 75). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 174°; $[\alpha]_D$: —6,7° (Chloroform; c = 2) (L. D. B.).

Register für den dreiundzwanzigsten Band.

Vorbemerkungen s. Bd. I, S. 939, 941.

B.

C.

D.

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

Di- siehe auch Bis-

P.

R.

S.

T.

V.

Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze.

(Siehe auch die Verzeichnisse in den früheren Bänden.)

Zu Band I.

Seite 732 Zeile 12 v. u. statt: „die Verbindung $C_5H_2OCl_5 \cdot NH \cdot C_6H_5$" lies: „1.1.2.5.5-Pentachlor-3-anilino-penten-(2)-on-(4) (Syst. No. 1604)".

„ 732 „ 11 v. u. statt: „die Verbindung $C_{11}H_7N_2Cl_5$" lies: „3-Dichlormethyl-2-[α.β.β-trichlor-äthyliden]-1.2-dihydro-chinoxalin (Syst. No. 3483)".

„ 732 „ 2—1 v. u. statt: „Anilin ..... $C_{11}H_6N_2Cl_6$." lies: „Gibt mit Anilin 1.1.2.5.5.5-Hexachlor-3-anilino-penten-(2)-on-(4) (Syst. No. 1604), mit o-Phenylendiamin 3-Trichlormethyl-2-[α.β.β-trichlor-äthyliden]-1.2-dihydro-chinoxalin (Syst. No. 3483)."

Zu Band II.

Seite 329 Zeile 21 v. u. statt: „Capronitril und Capronamid" lies: „Isocapronitril und Isocapronamid".

Zu Band III.

Seite 20 Zeile 22 v. o. statt: „Kaliumdisulfit" lies: „Kaliumdicarbonat".

„ 65 „ 1 v. u. statt: „alkalischer" lies: „wäßriger".

„ 663 „ 2 v. o. vor: „BUCHKA" füge ein: „SCHÖNBRODT, *A.* **253**, 191;".

„ 666 „ 6 v. u. statt: „2248" lies: „2548".

Zu Band IV.

Seite 392 Zeile 3 v. u. statt: „dieselbe Verbindung" lies: „das entsprechende Methyläthyl-hydantoin".

„ 560 „ 21 v. u. statt: „1012" lies: „1018".

Zu Band V.

Seite 773 Spalte 3 bei (Chrysen)-oktadekahydrid und bei (Chrysen)-perhydrid statt: „471" lies: „472".

„ 774 „ 2 bei Dehydro-fichtelit statt: „471" lies: „472".

Zu Band VI.

Seite 461 zwischen Zeile 22 und 23 v. o. schalte ein:

„**N.N'-Diäthyl-δ-benzyl-isothioharnstoff** $C_{12}H_{18}N_2S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S \cdot C(:N \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot C_2H_5$. *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus N.N'-Diäthyl-thioharnstoff (Bd. IV, S. 118) mit Benzylchlorid (NOAH, *B.* **23**, 2197). — $C_{12}H_{18}N_2S + HCl$. Nadeln. F: 73—75°."

Zu Band VII.

Seite 751 Zeile 20 v. o. hinter „3497)" schalte ein: „, N.N'-Dibenzyl-lophiniumchlorid (Syst. No. 3492)".
„ 828 „ 5 v. o. statt: „(B., W.)" lies: „(L., W.)".
„ 833 „ 5—4 v. u. statt: „1.6-Diphenyl-3.4-bis-[4-isopropyl-phenyl]-pyridazindihydrid (Syst. No. 3493)" lies: „2.3-Diphenyl-5.6-bis-[4-isopropyl-phenyl]-1.2-dihydro-pyridazin (Syst. No. 3492)".

Zu Band VIII.

Seite 136 Zeile 11 v. o. statt: „(Syst. No. 3483)" lies: „(Syst. No. 3484)".

Zu Band IX.

Seite 196 Zeile 13 v. u. statt: „*A. ch.* [8] **3**, 336" lies: „*A. ch.* [8] **8**, 336".
„ 520 „ 13 v. o. statt: „Cinchonins" lies: „Cinchonidins".

Zu Band X.

Seite 676 Zeile 14 v. u. statt: „(Pr., *B.* **18**, 1626)" lies: „(Pr., *B.* **22**, 1626)".
„ 691 „ 18 v. o. statt: „Salzsäure" lies: „Natronlauge".

Zu Band XI.

Seite 4 Zeile 6 v. u. statt: „*B.* **26**, 109" lies: „*B.* **36**, 109".
„ 173 „ 3 v. o. statt: „(Bd. IX, S. 569)" lies: „(Bd. IX, S. 659)".

Zu Band XII.

Seite 362 Zeile 12 v. u. statt: „3-Phenyl-hydrouracil" lies: „1-Phenyl-hydrouracil".
„ 363 „ 19 v. o. statt: „6.6-Dimethyl-3-phenyl-hydrouracil" lies: „4.4-Dimethyl-1-phenyl-hydrouracil".
„ 942 Textzeile 3 v. u. statt: „und dampft die Lösung mit HCl ein" lies: „und versetzt die eingedampfte Lösung mit Salzsäure".
„ 963 Zeile 20 v. o. statt: „109°" lies: „107°".
„ 1054 „ 15—17 v. o. Der Artikel ist zu streichen. Vgl. die Berichtigung zu Bd. VI, Seite 461 auf der vorangehenden Seite.
„ 1388 Spalte 2 zwischen Zeile 27 und 28 v. o. füge ein: „— cyanformamidin 292".

Zu Band XIII.

Zwischen Seite 196 Zeile 1 v. u. und S. 197 Zeile 1 v. o. schalte ein:
„Verbindung $C_{20}H_{16}ON_2$. *B.* Bei 14-stdg. Erhitzen einer wäßr. Lösung von Naphthylendiamin-(1.2)-hydrochlorid mit β-Benzoyl-propionsäure (Bd. X, S. 696) auf 130—140° (Georgescu, *B.* **25**, 955). — F: 174°."
Seite 270 Zeile 18 v. u. statt: „2-Phenyl-4.5-distyryl-glyoxalin" lies: „2-Phenyl-4.5-distyryl-Δ^2-imidazolin".
„ 683 „ 17 v. o. hinter: „(aus Eisessig)." füge ein: „F: 187°."

Zu Band XIV.

Seite 348 Zeile 23 v. o. vor: „111067" schalte ein: „109319", und nach: „549" schalte ein: „, 616; *Frdl.* **5**, 393; **6**, 537".

Zu Band XVI.

Seite 371 Zeile 22 v. o. statt: „(Syst. No. 3811)" lies: „(Syst. No. 3490)".

Zu Band XX.

Seite 425 Zeile 29 v. u. statt: „D_0^0: 1,0756;“ lies: „D_0^0: 1,0671 (Тsсн., Ж. 38, 255, 516);“.

Zu Band XXI.

Seite 7 Zeile 11—10 v. u. statt: „Methyl-α-pyridyl-carbinol (S. 50)“ lies: „Methyl-α-picolyl-carbinol (S. 56)“.
„ 450 „ 1 v. u. statt: „Dichlorisatyd (Syst. No. 3637)“ lies: „Dichlorisatan (Syst. No. 3636)“.
„ 450 Anm. 1 statt: „Isatyds“ lies: „Isatans“.
„ 452 Zeile 8 v. u. statt: „Tetrachlorisatyd (Syst. No. 3637)“ lies: „Tetrachlorisatan (Syst. No. 3636)“.
„ 452 Anm. 1 statt: „Isatyds“ lies: „Isatans“.
„ 455 Zeile 19—20 v. o. statt: „Tetrabromisatyd (Syst. No. 3637)“ lies: „Tetrabromisatan (Syst. No. 3636)“.
„ 455 Anm. 1 statt: „Isatyds“ lies: „Isatans“.
„ 568 Zeile 22—18 v. u. Ersetze die bei den Kernformeln stehenden Ziffern III und IV durch I bezw. II.
„ 568 „ 12—9 v. u. Ersetze die bei den Kernformeln stehenden Ziffern I und II durch III bezw. IV.

Zu Band XXII.

Seite 322 Zeile 4—6 v. o. statt: „**2-[γ-Oxo-butyl]-7.8-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[γ-Oxo-butyl]-7.8-benzo-cinchoninsäure** [Strukturformel: CO_2H; N; $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$]“

lies: „**2-[γ-Oxo-butyl]-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4), 2-[γ-Oxo-butyl]-5.6-benzo-cinchoninsäure** [Strukturformel: CO_2H; N; $CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$]“

„ 389 Anm. 1 Zeile 4 v. u. statt: „*B.* 59, 589“ lies: „*B.* 59, 859“.
„ 605 Spalte 3 Zeile 28 v. u. statt: „Dibenzocaridindisulfonsäure“ lies: „Dibenzoacridindisulfonsäure“.

Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz A.G., Würzburg.




HONI SOIT QUI MAL Y PENSE
DIEU ET MON DROIT